
THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARIES
THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
ARTES SCIENTIA VERITAS
1817

HANDBUCH

der

qualitativen chemischen Analyse

anorganischer und organischer Substanzen

nebst Anleitung zur

volumetrischen Analyse.

Bearbeitet

für

Apotheker und Gerichtschemiker

sowie zum Gebrauch beim Unterricht in chemischen Laboratorien von

Dr. Arthur Meyer

Assistent am pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Berlin 1884.

R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung

Hermann Heyfelder.

Inhaltsverzeichniss.

Capitel I.

Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Reactionen der Alkaloide und hierher gehöriger nicht stickstoffhaltiger Substanzen.

Verzeichniss der Substanzen.

Allgemeines.

Die Alkaloide, welche in dem vorhergehenden Verzeichniss aufgezählt sind, also No. 1—14, verhalten sich gegen eine ganze Anzahl von Reagentien, mit denen sie Fällungen geben, so ähnlich, dass die in Rede stehenden Reactionen nur darüber Auskunft geben, ob ein Alkaloid vorliegt, jedoch keine Kriterien zur Unterscheidung der verschiedenen Alkaloide liefern können.

Solche allgemeine Reagentien sind z. B.:

Phosphormolybdänsäure, welche gelbliche, in verdünnter Salpetersäure unlösliche Niederschläge mit den meisten Alkaloiden gibt;

Phosphorantimonsäure, welche weisse Niederschläge mit den meisten Alkaloiden (Atropin z. B. ausgenommen) hervorbringt;

Goldchlorid und Platinchlorid, welche gelbliche oder weissliche Niederschläge in den Lösungen der meisten Alkaloide erzeugen;

ferner Metawolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium (und entspr. Brom-Verbindungen).

Von allen eben genannten Reagentien werden wir nur die drei letzten berücksichtigen, da sie für unsere Zwecke völlig ausreichen und am leichtesten zu bereiten sind.

Die Alkaloide geben übrigens alle wegen ihres Stickstoffgehaltes beim Erhitzen mit Natrium Cyannatrium.

Ausser diesen allgemeinen Reactionen kennen wir ferner von vielen Alkaloiden eigenthümliche Farbenreactionen, welche meist durch oxydirende Reagentien hervorgerufen werden. In theoretischer Beziehung wissen wir über diese Farbenreactionen wenig, und meist sind die charakteristisch gefärbten Reactionsproducte der Alkaloide leicht zersetzbar und nicht darstellbar. In der Anleitung, welche zur Anstellung der genannten Versuche in diesem Capitel gegeben wird, sind die für die Erkennung

der einzelnen Alkaloide besonders wichtigen durch grösseren Druck hervorgehoben.

Alle Reactionen werden entweder im Reagensglase oder auf einer Porcellanplatte oder auch auf einer dunklen Glasplatte angestellt. Damit Jedermann sofort weiss, nach welcher der drei Methoden eine Reaction auszuführen ist, beschreibe ich hier die drei Methoden und bezeichne dieselben mit den Zahlen *1, 2, 3.*

Methode *1.* Reactionen, bei welchen Farbenerscheinungen beobachtet werden sollen, führt man auf einer weissen Porcellanplatte aus*), indem man mit einem dünnen Glasstäbchen einen kleinen Tropfen des Reagens auf die Platte setzt und dann das zu untersuchende Alkaloid, welches hier in der Regel im festen Zustande und als freie Base angewandt wird, in kleinen Mengen in dem Tropfen löst.

Methode *2.* Reactionen, bei welchen man Niederschläge beobachten will, führt man auf einer dunkelblauen Glasplatte aus, indem man zu einem auf die Glasplatte gesetzten Tropfen des Reagens einen Tropfen einer concentrirten Lösung des Alkaloidsalzes oder einer gesättigten Lösung des freien Alkaloides zufügt.

Methode *3.* Die Reaction wird im Reagenscylinder ausgeführt.

Wo man also im Texte dieses Capitels vor einem Reagens eine dieser drei Zahlen angeführt findet, bezieht sich dieselbe auf die unter derselben gegebene Beschreibung der Methode. So z. B. steht vor Gerbsäure (pg. 5), bei Strychnin eine *2,* was bedeutet, dass die Reaction auf einer blauen Platte auszuführen ist.

Zum Schluss merke man sich, dass man im allgemeinen möglichst kleine Quantitäten der Alkaloide zur Ausführung der Reactionen verwendet. In den meisten Fällen genügen 0,0003 g.

*) Sehr geeignet sind dazu Porcellanplatten, welche 6—8 napfförmige Vertiefungen enthalten. Dieselben sind von Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin, C. Rosenthaler-Str. 40, zu beziehen.

Reactionen.

1. Strychnin.

a. Fällungen. Man löst etwa 0,06 g der freien Base in 10 Tropfen Essigsäure, verdampft nicht ganz zur Trockne, nimmt mit 1 cc Wasser auf und stellt mit der Lösung die Fällungsversuche an.

2 Gerbsäure. Weisse Fällung.

2 Kaliumquecksilberjodid. Weisse Fällung.

2 Jodjodkalium. Braune Fällung.

3 Chlorwasser oder Bromdampf, den man aus der Bromwasserflasche auf die Lösung des Alkaloides, die mit etwas Wasser verdünnt wurde, fliessen lässt, bringt einen weissen, in warmer Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag hervor.

2. Kaliumchromat. Durch eine Lösung dieses Reagens erhält man einen gelben Niederschlag. Man stellt eine etwas grössere Menge des letzteren im Reagensglase dar, bringt ihn auf ein kleines Filter, wäscht einmal mit Wasser und löst ihn dann mit einigen Tropfen (möglichst wenig) kochender Essigsäure in der Weise, dass man das Lösungsmittel auf den Niederschlag giesst, die durchlaufende Flüssigkeit wieder erhitzt, wiederum aufgiesst und so fortfährt, bis alles gelöst ist. Die Lösung lässt man auf einem Objectträger verdunsten und betrachtet die entstehenden Krystalle, welche meist deutliche Würfel darstellen, mit dem Mikroscope. Man hebt die Kryställchen zur Farbenreaction auf.

b. Farbenreactionen. *1* **Schwefelsäure und Kaliumchromat.** Man löst einen kleinen Krystall des Strychnin in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, breitet die Lösung auf der Porcellanplatte etwas aus und bewegt einen Splitter gelbes chromsaures Kalium durch diese Lösung. Es treten so violette, verblassende Streifen auf. Zerreibt man schnell ein sehr kleines Körnchen des gelben chromsauren Kalium mit der Flüssigkeit, so tritt intensive Violettfärbung ein. Die Kryställchen des chromsauren Strychnin geben mit etwas Schwefelsäure die Violettfärbung direct. (Ähnlich wie chroms. Kali wirken andere Oxydationsmittel, wie Ferridcyankalium, Mangansuperoxyd etc.)

1 Salpetersäure. Lösung farblos, beim Erwärmen gelblich.
2 Salzsäure und Salpeter. Man löst in 1 cc heisser Salzsäure etwas Strychnin und fügt dann zu der heissen Lösung etwa 0,005 g Salpeter hinzu. Es tritt eine rothe, verblassende Färbung ein. Salpetersaures Strychnin gibt selbstverständlich direct mit Salzsäure die Rothfärbung.

2. Brucin.

a. Fällungen. Man löst 0,01 g Brucin in einigen Tropfen Essigsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit 20 Tropfen Wasser auf.
2 Gerbsäure. Niederschlag.
2 Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.
2 Jodjodkalium. Niederschlag.
2 Kaliumchromat. Niederschlag.
2 Pikrinsäure. Niederschlag.
3 Brom. Man lässt auf die Lösung des essigsauren Brucin Bromdampf auffallen. Verschwindende Röthung.

b. Farbenreactionen. *1 Salpetersäure.* Die Lösung von etwas Brucin in einem Tropfen Salpetersäure färbt sich blutroth, dann gelb. Für manche Fälle stellt man die Reaction besser in der Weise an, dass man das Brucin in einem Tropfen Schwefelsäure löst und dann ein Körnchen Salpeter in die Lösung gibt. Die Röthung tritt so langsamer ein.

3 Salzsäure und Salpeter. Sehr schön gelingt auch die Reaction unter Anwendung von Salzsäure und Salpeter. Man löst etwas Brucin in 1 Cubiccentimeter Salzsäure und fügt etwa 0,005 g Salpeter zu der erwärmten Lösung. Rothgelbe, verblassende Färbung.

3 **Salpetersäure und Zinnchlorür.** Man erhitzt drei Tropfen Salpetersäure mit etwas Brucin, bis Gelbfärbung eingetreten ist, fügt dann 10 Tropfen Wasser hinzu und lässt erkalten. Hierauf versetzt man die Flüssigkeit mit einem halben Tropfen Zinnchlorürlösung. Violette Färbung.

3 **Salpetersäure, Ammoniak und Aetzkali.** Man erhitzt etwas Brucin mit 5 Tropfen Salpetersäure bis zur Gelbfärbung, kühlt ab, übersättigt mit einigen Tropfen Ammoniak und setzt dann einen halben Tropfen farbloses Schwefelammonium zu. Es entsteht wie bei der vorigen Reaction eine Vio-

lettfärbung. Man setzt zuletzt langsam Aetzkalilösung zu und erhält dann eine grüne Lösung.

3. Curarin.

Etwa 0,1 g Curare wird in einer Reibschale mit 2 Cubiccentimeter Wasser zerrieben, das Gemisch dann im Reagensglase erwärmt, erkalten gelassen und filtrirt. Man fällt die Lösung durch einen Tropfen einer *gesättigten* Lösung von Kaliumbichromat und bringt den entstandenen Niederschlag auf ein Filterchen. Man wäscht einmal mit 2 cc Wasser aus und bringt eine Spur des Niederschlages in einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure. Es tritt Blaufärbung ein, welche nach einiger Zeit verschwindet.

4. Atropin.

Fällungen. Man löst 0,01 Atropin in einem Tropfen Essigsäure und verdampft. Das Salz wird mit 20 Tropfen Wasser aufgenommen.

- Gerbsäure. In *concentrirter* Lösung entsteht ein Niederschlag, welcher im Ueberschuss von Gerbsäure löslich ist.
- Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag, welcher bald krystallisirt.
- Jodjodkalium. Niederschlag.

Farbenreactionen. **Salpetersäure und Aetzkali.** Man übergiesst eine Kleinigkeit des Atropin mit rauchender Salpetersäure in einem Porcellanschälchen, verdampft zur Trockne, lässt völlig erkalten und gibt dann einen Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol auf den Rand des Schälchens. Sobald der Tropfen mit dem Oxydationsproducte des Atropin in Berührung kommt, entsteht eine violette, später in Roth übergehende Färbung.

Geruchsreaction. Man erhitzt 0,001 g Atropin mit 1,5 Cubiccentimenter concentrirter Schwefelsäure in einem Reagensglase bis zur Bräunung und gibt zu der nur wenig abgekühlten Säure 2 Cubiccentimenter Wasser, indem man die Öffnung des Reagensglases von sich weg hält und das Wasser aus einem anderen Reagensglase hinzugiesst. Es tritt ein angenehmer Geruch auf.

5. Veratrin.

Das Veratrin des Handels ist ein Gemenge *) von Cevadin (krystallisirend), Veratrin und Cevadillin (amorph), welches aus den Samen von Veratrum Sabadilla gewonnen wird. Die Fluorescenz mit Schwefelsäure kommt nur dem Cevadin zu, die Rothfärbung mit Schwefelsäure auch dem Veratrin. Unsere Reactionen beziehen sich auf das Veratrin des Handels.

a. Fällungen. Man löst 0,01 Veratrin in 3 Tropfen Essigsäure, verdampft und nimmt mit 10 Tropfen Wasser auf.

2 Gerbsäure. In concentrirter Lösung entstehen sogleich Flocken. In sehr verdünnter Lösung tritt nur eine kaum bemerkbare Trübung auf.

2 Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Niederschlag.

b. Farbenreactionen. *Schwefelsäure.* Man löst 0,001 g Veratrin in einem Uhrglase durch 1 Cubiccentimeter concentrirte Schwefelsäure, hält das Uhrglas dann in der Nähe des Fensters über einen dunklen Gegenstand und blickt in der Richtung nach dem Fenster zu schräg auf die Flüssigkeit. Grünliche Fluorescenz.

1 **Schwefelsäure.** Man löst etwas Veratrin in einem Tropfen Schwefelsäure. Es löst sich gelb; die Flüssigkeit wird allmählich roth. Beim Erwärmen tritt die Röthung sofort ein.

3 *Salzsäure.* Salzsäure löst farblos; beim Erwärmen der farblosen Flüssigkeit tritt Rothfärbung ein, welche sich lange Zeit unverändert hält.

Die rothen Lösungen des Veratrin in Schwefelsäure und Salzsäure zeigen bei der spectroscopischen Prüfung einen auffallenden, breiten Absorptionsstreifen. Derselbe erscheint deutlich schon bei der Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Man löst 0,003 g Veratrin in 2 Cubiccentimeter Salzsäure und erhitzt die Lösung in einem 15 mm weiten Reagensglase. Man bringt dann die Flüssigkeitssäule zwischen eine leuchtende Gasflamme und ein kleines Browning'sches Taschenspectroscop und beobachtet den Absorptionsstreifen, welcher ziemlich in der Mitte des

---

*) Siehe Merk, Liebig's Annalen der Chemie 95, pg. 200, Schmidt und Köppen, Liebig's Annalen der Chemie 185, pg. 224. Weigelin, Chemisches Centralblatt 1872, pg. 229. Wright and Luff, Journal of the chemical society 33, pg. 338.

Spectrum liegt. In der beifolgenden Abbildung versinnlicht das oberhalb der Curve liegende Feld die unabsorbirte Lichtmasse des Spectrum.*)

Absorptionsspectra.

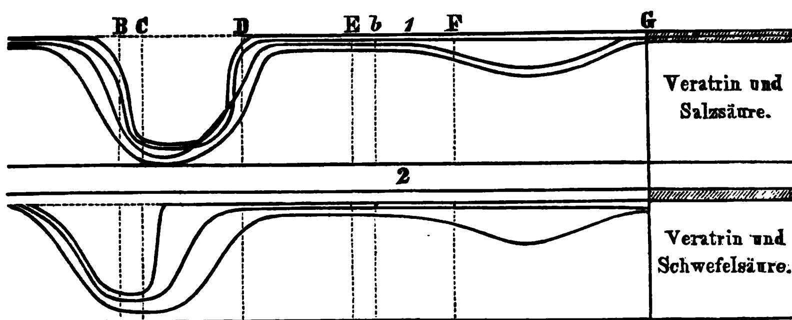


Fig. 1.

Oberste	Curve	0,01	Veratrin u.	1	Cc.	Salzsäure	Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite	„	0,01	„ „	2	„	„	
Dritte	„	0,01	„ „	4	„	„	
Vierte	„	0,01	„ „	6	„	„	

Veratrin und concentrirte Schwefelsäure v. sp. Gew. 1,84 erhitzt und nach dem Erkalten untersucht.

Oberste	Curve	0,01	Veratrin u.	4	Cc.	Schwefelsäure	Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite	„	0,05	„ „	15	„	„	
Dritte	„	0,00005	„ „	1	„	„	

1 **Schwefelsäure und Rohrzucker.** In einem kleinen Tropfen Schwefelsäure löst man möglichst viel Veratrin durch Reiben mit dem Glasstabe schnell auf und streut sofort halb so viel Zucker wie man Schwefelsäure anwandte auf die Lösung. Das Gemisch wird beim längeren Stehen grün, dann blau.

6. Emetin.

Fällungen. Man löst 0,01 Emetin in 3 Tropfen Essigsäure, verdampft und nimmt mit 1 cc Wasser auf.

*) Weiteres über die Anwendung des Spectroscopes bei Untersuchungen auf Alkaloide findet man: Arthur Meyer, Archiv der Pharmacie 13, pg. 413. G. Fraude, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, pg. 1588. Karl Hock, Dissertation, Bern 1882. Poehl, Pharmac. Zeitschrift f. Russland 1876, pg. 353.

2 Gerbsäure. Niederschlag.
2 Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.

Farbenreactionen. 3 **Salzsäure und Chlorkalk.** Wenig Emetin wird mit 5 cc Salzsäure schwach erwärmt und nach dem Erkalten werden 1—3 Tropfen einer frisch bereiteten Chlorkalklösung hinzugefügt. Nach Zugabe eines jeden Tropfens lässt man die Lösung 5 Minuten lang stehen. Bei genügendem Zusatze entwickelt sich eine gelbrothe Farbe, und es tritt eine röthliche Fluorescenz auf. Dieselbe Reaction kann man auch mit einem Infusum der Wurzel von Psychotria Ipecacuanha anstellen. Man schüttelt zu dem Zwecke 0,2 g Ipecacuanha-Wurzel mit 5 cc Salzsäure von 1,1 sp. G. filtrirt nach einer Stunde und setzt dem Filtrate 0,6 g Chlorkalkpulver zu. Es entsteht eine rothe Färbung.

7. Chinin.

Man löst 0,06 g Chinin in 50 cc Wasser und 3 Tropfen Essigsäure. An dieser Lösung beobachtet man zuerst die Fluorescenz, indem man das Reagensglas in der Nähe eines Fensters auf schwarzes Papier stellt und dann in die Oeffnung des Reagensglases hineinsieht; hierauf stellt man die Fällungsproben mit derselben an, und schliesslich benutzt man den Rest zu der Farbenreaction.

a. Fällungen. 2 Gerbsäure. Niederschlag.
2 Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.
2 Jodjodkalium. Niederschlag.

b. Farbenreactionen. **Bromwasser und Ammoniak.** Man versetzt 10 cc der essigsauren Chininlösung mit 10 Tropfen frisch bereitetem Bromwasser oder 15 Tropfen frisch bereitetem Chlorwasser, indem man das Bromwasser schnell auftröpfelt und dann einmal umschüttelt. Hierauf fügt man 2 Tropfen Ammoniak zu. Es tritt blaugrüne Färbung ein.

Man setzt nun Salzsäure zu bis zur Neutralisation des Ammoniaks, wodurch die grüne Färbung in eine rothe übergeht. Abermaliger Zusatz von Ammoniak ruft die grüne Farbe wieder hervor. Die Reaction gelingt nicht immer, weil es auf das richtige Verhältniss zwischen Chinin und Brom ankommt. Es ist hauptsächlich darauf zu achten, dass etwa 10 cc Chininlösung zur Reaction benutzt werden und dass nicht zu viel Bromwasser genommen wird. Nimmt man zu wenig Bromwasser, so kann

man nach dem Ausbleiben der Reaction mit etwas Essigsäure genau neutralisiren und nochmals Bromwasser und Ammoniak zufügen; oft tritt dann die Reaction noch ein.

c. Herapathit - Darstellung. Man stellt sich eine Mischung her aus

30 Tropfen Essigsäure,
25 „ Alkohol,
1 „ verdünnter Schwefelsäure.

Zu 20 Tropfen dieser Mischung setzt man

1 cg Chinin,

erwärmt bis zum Sieden und fügt 1 Tropfen alkoholische Jodlösung (von der Stärke 1 : 100) hinzu. Man stellt dann eine Stunde bei Seite.

Die Krystalle des Herapathit betrachtet man mit dem Mikroscope bei durchfallendem Lichte. Aufeinanderliegende Kryställchen erscheinen theilweise durchsichtig, theilweise undurchsichtig, je nachdem ihre Achsen parallel mit einander liegen oder sich kreuzen. Sind die Krystallblättchen sehr dünn, so sehen sie im ersten Falle fast farblos, im zweiten rosenroth aus, sind sie dicker, so erscheinen sie mehr olivengelb und fast schwarz.

Es sei an dieser Stelle noch die Charakteristik der wichtigsten Chinarindenalkoloide gegeben, wie sie G. Kerner*) zusammengestellt hat, aus welcher sich der Werth der obigen Reactionen für die Erkennung des Chinin von selbst ergiebt. (Siehe Seite 12.)

8. Morphin.

a. Sublimation. Man bringt etwa 0,005 g Morphin in eine kleine Vertiefung, die man in einem Platinbleche hergestellt hat, und erhitzt vorsichtig zum Schmelzen. Man hält dann über das geschmolzene Morphin ein Glasplättchen und erhitzt etwas stärker, so dass sich ein weisser Beschlag auf dem Glase bildet. Das Sublimat erscheint, wenn man es mit dem Mikroscope betrachtet, körnig. Man setzt eine Spur Wasser zu dem Beschlage und streicht mit einem spitzen Glasstäbchen durch das von Wasser befeuchtete Sublimat. Sofort geht dasselbe in Kryställchen über. Aehnliche Erscheinungen

*) Archiv der Pharmacie XIII. Band, 4. Heft.

<table>
<tr>
<td rowspan="4">Isomere Alkaloide von d. Formel: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + xH^2O$.
———
Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoresciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammon eine charakteristische Grünfärbung. Die reinen Alkaloide bilden krystallinische Hydrate, welche verwittern.</td>
<td colspan="2">Drehen die Polarisationsebene nach Links. Bilden in Wasser sehr schwer lösliche Monotartrate.</td>
<td rowspan="4">Isomere Alkaloide von d. Formel: $C^{19}H^{22}N^2O$.
———
Ihre sauren Lösungen fluoresciren nicht u. geben mit Chlorwasser und Ammon keine Grünfärbung. Die reinen Alkaloide krystallisiren wasserfrei und verwittern daher nicht.</td>
</tr>
<tr>
<td>Chinin.
In Aether leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der übrigen Chinaalkaloide. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen, charakteristischen Herapathit.</td>
<td>Cinchonidin.
In Aether sehr schwer löslich. Bildet derbe, grosse wasserhelle Krystalle als Hydrochlorat. Kommt in 2 Modifikationen vor, die sich durch die Form der Sulfate unterscheiden.</td>
</tr>
<tr>
<td>Chinidin.
In Aether schwer löslich. Bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches, krystallinisches Hydrojodat.</td>
<td>Cinchonin.
In Aether am schwersten löslich. Wird aus mässig verdünn ten neutralen Lösungen durch KJ nicht gefällt. Das Hydrojodat ist in Alkohol leicht löslich.</td>
</tr>
<tr>
<td colspan="2">Drehen die Polarisationsebene nach Rechts. Ihre Monotartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.</td>
</tr>
</table>

treten übrigens auch bei anderen Alkaloiden und vielen anderen Körpern ein *).

b. Fällungen. Man löst 0,01 g Morphin in 2 Tropfen Essigsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit 10 Tropfen Wasser auf.

———

*) Man sehe hierzu:
Hellwig, Das Mikroscop in der Toxicologie, Mainz.
Hellwig, Journal für analytische Chemie III (1864), 43.
Guy, Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8, pg. 718 — Vol. 9, pg. 10, p. 58, pg. 106, pg. 195, pg. 370.

2 Gerbsäure. In concentrirter Lösung Trübung.

2 Kaliumquecksilberjodid. Gelatinöser Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch werden kann.

c. Reactionen, welche sich auf die reducirende Wirkung des Morphin gründen.

1 *Ferricyankalium und Eisenchlorid.* Man löst in 2 Tropfen Eisenchloridlösung ein Körnchen rothes Blutlaugensalz, verdünnt mit 5 Tropfen Wasser und setzt von dieser Lösung 1 Tropfen auf die Platte. In dieser Flüssigkeit zerreibt man 1 Körnchen Morphin. Es tritt Blaufärbung ein.

1 **Schwefelsäure und salpetersaures Wismut.** Man rührt etwas des officinellen Wismutnitrates mit einem kleinen Tropfen Schwefelsäure zu einem Breie an und legt einen Krystall des Morphin auf den letzteren. Es tritt Schwärzung oder dunkle Bräunung des Wismutsalzes um den Krystall herum ein.

3 *Titansäure.* 0,01 Titansäure wird in 1 cc concentrirter heisser Schwefelsäure gelöst. Nach dem Erkalten setzt man eine Kleinigkeit in einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöstes Morphin zu. Es tritt sofort eine braunrothe, violett werdende Färbung auf.

3 *Jodsäure.* Man setzt zu 20 Tropfen einer gesättigten Jodsäurelösung etwas Morphin und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, schüttelt um und fügt dann 10 Tropfen Chloroform hinzu. Das Chloroform färbt sich roth.

d. Farbenreactionen. 3 *Fröhdes Reagens.* Man löst 0,01 molybdänsaures Ammonium oder molybdänsaures Natrium in 1 cc concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen auf. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wirft man ein Körnchen Morphin in das Reagensglas. Es tritt eine violette Färbung ein, die nach und nach in Blau übergeht.

3 **Kalk und Chlorwasser.** Man lässt 0,05 Morphin und 0,1 Kalkhydrat (oder frischen Aetzkalk) mit 1 cc Wasser unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang stehen, dann filtrirt

---

Waddington, Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9, pg. 266, pg. 409.
Stoddart, „ „ „ „ Vol. 9, pg. 173.
Brady, „ „ „ „ Vol. 9, pg. 234.
Ellwood, „ „ „ „ Vol. 10, pg. 152.
Sedgewick, Brit. Rev. V. 81, pg. 262.
Erhard, Neues Jahrb. der Pharmacie 25, pg. 129, pg. 193, pg. 283 und 26, pg. 9 und pg. 129. Speier.

man. Zu dem Filtrate setzt man tropfenweise Chlorwasser zu, welches man durch eine gleiche Menge Wasser verdünnt hat, bis eine rothgelbe Färbung deutlich eintritt. Ein Ueberschuss von Chlorwasser zerstört die Färbung.

1 Salpetersäure. Ein Körnchen Morphin wird mit einem Tropfen Salpetersäure verrieben. Orangegelbe, dann hellgelbe Farbe.

3 u. *1 Schwefelsäure und Salpeter und Kaliumchromat.* 0,003 g Morphin werden in 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelöst und einige Sekunden etwas über 100 ° C. (120 ° —150°) erhitzt. Man bringt dann zwei Tropfen der erkalteten Lösung auf die Porcellanplatte, breitet sie ein wenig aus und fügt ein Körnchen Salpeter hinzu. An der Stelle, wo der Salpeter liegt, tritt Rothfärbung ein. Beim vorsichtigen Umrühren der Flüssigkeit färbt sich die ganze Flüssigkeit violett. Verdünnt man zwei Tropfen der ursprünglichen Lösung des Morphin in Schwefelsäure mit zwei Tropfen Wasser und fügt ein kleines Körnchen doppelchromsaures Kalium zu, so entsteht eine mahagonibraune Färbung.

3 **Schwefelsäure mit Eisenoxyd.** In 2 cc eisenoxydhaltiger Schwefelsäure (100 g concentrirte Schwefelsäure und 1 Tropfen der officinellen Ferrisulfatlösung, welche 10 % Eisen enthält, miteinander gemischt) wird eine Kleinigkeit Morphin gelöst, und die im Reagensglase befindliche Lösung wird dann auf dem Dampfbade eine Viertelstunde lang erhitzt, indem man am einfachsten das Reagensglas in ein Becherglas hineinstellt und dieses letztere in das Dampfbad einsenkt. Die Flüssigkeit färbt sich erst schmutziggrün, dann bläulich. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit verdünnt man sie mit 2 cc Wasser, wodurch sie gelbgrün wird, und schüttelt sie mit Aether aus. Dieser färbt sich schön rosaroth.

9. Codein.

a. Fällungen. Man löst 0,01 Codein in 20 Tropfen heissem Wasser und lässt erkalten.

2 Gerbsäure. Niederschlag (schon in sehr verdünnter Lösung).

2 Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Niederschlag.

b. Reductionsreaction. Jodsäure: Codein reducirt Jodsäure nicht.

c. Farbenreactionen. *s Fröhdes Reagens* (siehe bei Morphin). Codein gibt unter denselben Verhältnissen wie das Morphin eine grüne, dann blaue Färbung.

1 Salpetersäure: bräunliche Lösung.

s **Schwefelsäure mit Eisenoxyd.** Die Reaction wird ebenso ausgeführt, wie für Morphin angegeben ist. Die Lösung färbt sich nicht erst grünlich, sondern sofort blau. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie grünlich und liefert eine rothe Aetherlösung.

10. Narcotin.

a. Fällungen. Man löst 0,005 Narcotin in 1 Tropfen Salzsäure und 10 Tropfen Wasser, verdampft zur Trockne, nimmt mit 5 Tropfen Wasser auf und benutzt diese Lösung zu den Fällungsversuchen.

z Gerbsäure. Geringe Trübung.
z Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.
z Jodjodkalium. Niederschlag.

b. Reductionsreaction. *s* Jodsäure (siehe beim Morphin). Es wird kein Jod ausgeschieden.

c. Farbenreactionen. *s Fröhdes Reagens.* Grüne Färbung, welche in eine rothe übergeht.

1 Salpetersäure. Farblose Lösung, die später gelb wird.

Schwefelsäure mit Eisenoxyd. (Siehe Morphin). Es tritt sehr bald intensive Rothfärbung ein, die auch beim Verdünnen der Lösung mit gleich viel Wasser nicht verschwindet. Aether entzieht der Lösung keine gefärbte Substanz.

Um zu zeigen, wie auch anderen Opiumalkaloiden eine oder die andere der Reactionen zukommt, gebe ich hier noch eine Reactionstabelle der wichtgeren Opiumalkaloide.

Reactionstabelle der wichtigeren Opiumalkaloide.

	Morphin	Codein	Papaverin	Narkotin	Narcein	Thebain
Formel	$C^{17}H^{19}NO^{4}$	$C^{18}H^{21}NO^{3}$	$C^{21}H^{21}NO^{4}$	$C^{22}H^{23}NO^{7}$	$C^{23}H^{29}NO^{9}$	$C^{19}H^{21}NO^{3}$
Schmelzpunkt	Zersetzt sich vor dem Schmelzen.	Wasserfrei 155°	147°	176°	145,2°	193°
Jodjodkalium	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag
Salpetersaures Wismut und Schwefelsäure	Schwärzung	Bräunung	Bräunung	Bräunung	Bräunung	Bräunung
Titansäure und Schwefelsäure	Braunroth, dann violett	Roth	Violettroth	Rothbraun	Braun	Gelbroth
Jodsäure	Jod-ausscheidung	Keine Jod-ausscheidung	Keine Jod-ausscheidung	Keine Jod-ausscheidung	Keine Jod-ausscheidung	Keine Jod-ausscheidung
Chlorwasser und Kalklösung des Alkaloides	Rothbraune Lösung	Farblos	Farblos	Rothbraun	Gelbroth	Farblos
Schwefelsäure und Eisenoxyd	Grün, dann blau	Blau	Violettroth	Roth	Gelb, dann braunroth	Roth, dann gelbroth
Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser	Grünlich	Grünlich	Roth	Roth	Braunroth	Roth
Die verdünnte Lösung mit Aether geschüttelt; der Aether bleibt	Röthlich	Röthlich	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Braucht Wasser (17,5°) zur Lösung	500 Th.	80 Th.	—	3328 Th.	1200 Th.	fast unlöslich

11. Berberin.

Fällungen. Man löst 0,01 Berberin in 2 cc Wasser.

2 Gerbsäure. Geringe Trübung, welche auf Zusatz von etwas Salzsäure stärker wird.

2 Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Niederschlag.

Den Rest der Lösung dampft man zur Hälfte ein, versetzt mit 5 Tropfen Salpetersäure. Es entsteht ein Niederschlag von schwerlöslichem salpetersauren Berberin, den man mit dem Mikroscope betrachtet.

Farbenreaction. **Schwefelsäure und Chlorwasser.** Man setzt zu 4 cc einer Berberinlösung, welche 0,001 Berberin enthält, 1 cc concentrirte Schwefelsäure und dann 1—2 Tropfen Chlorwasser. Es tritt Rothfärbung ein. Dieselbe Reaction kann mit einer wässerigen Abkochung berberinhaltiger Pflanzentheile angestellt werden, z. B. mit einer Abkochung von Coptis Teeta, Hydrastis canadensis, Berberis vulgaris.

12. Coniin.

Fällungen. Man schüttelt 1 Tropfen Coniin längere Zeit mit 4 cc kaltem Wasser und filtrirt.

3 2 cc der filtrirten Lösung werden erwärmt; es tritt Trübung ein.

2 Gerbsäure. Niederschlag.

2 Kaliumquecksilberjodid. Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Niederschlag.

3 Chlorwasser. Weisse Trübung.

Krystallisation der Salzsäureverbindung des Coniin.

Man löst einen halben Tropfen Coniin auf einem kleinen Uhrglase in 2—3 Tropfen Salzsäure und lässt die klare Lösung auf dem Dampfbade verdunsten. Es entstehen doppeltbrechende, federförmige Krystalle. Man betrachtet dieselben mit dem Polarisationsmikroscope. Beim längeren Stehen zersetzen sich die doppeltbrechenden Krystalle.

13. Anilin.

Fällungen. Man löst einen Tropfen Anilin in 5 cc Wasser und filtrirt.

2 Gerbsäure. Kein Niederschlag.

2 Kaliumquecksilberjodid. Kein Niederschlag. Die concentrirte Lösung der Anilinsalze gibt Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Niederschlag.

Farbenreactionen. *3* **Chlorkalklösung.** Man gibt einen Tropfen Anilin und 3 cc Essigsäure in ein Reagensglas, fügt 10 cc Wasser hinzu und dann Tropfen für Tropfen in etwa 2 Minuten langen Pausen von einer Mischung von 1 Th. gesättigter Chlorkalklösung und 10 Th. Wasser. Zwischen dem jedesmaligen Zusetzen schüttelt man kräftig um. Bei passendem Zusatze der Chlorkalklösung tritt Violettfärbung ein.

3 **Quecksilberchlorid.** Man bringt in ein Reagensglas einen Tropfen Anilin und ein stecknadelkopfgrosses Stückchen Sublimat, erhitzt eine Secunde so, dass die Flüssigkeit siedet und lässt erkalten. Hierauf löst man den entstandenen rothen Körper in 5 cc Alkohol.

Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Man gibt 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure in ein Reagensglas, fügt 1 Tropfen Anilin hinzu und erhitzt bis zur Lösung. Man lässt völlig erkalten und setzt dann unter Abkühlung des Reagensglases 5 Tropfen einer concentrirten Lösung von chromsaurem Kalium hinzu. Man schüttelt um und lässt 15 Minuten lang stehen. Es entwickelt sich eine violette Farbe.

14. Colchicin.

Fällungen. Man löst 0,01 Colchicin in 1 cc Wasser.

2 Gerbsäure. Niederschlag.

2 *Kaliumquecksilberjodid.* Man erhält nur eine sehr schwache Trübung; setzt man aber einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder eine andere Mineralsäure hinzu, so entsteht ein starker gelber Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Niederschlag.

Farbenreactionen. *1* **Salpetersäure.** Man lässt etwas Colchicinlösung auf der Platte eintrocknen und die letztere eventuell erkalten, löst den Rückstand in 1 Tropfen der officinellen Salpetersäure und setzt einen Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu. Die gelbe Lösung wird dann sofort violett. Hierauf bringt man einen Tropfen Aetznatron in die Mitte der Säurelösung und erhält so eine rothbraune Zone. Man kann die Reaction auch mit dem Verdampfungsrückstande von 1 g

Tinctura Colchici oder mit einer wässerigen Abkochung von 0,2 g Colchicumsamen anstellen.

15. Coffein.

Fällungen. Man löst 0,01 Coffein in 20 Tropfen Wasser.

2 Gerbsäure. Niederschlag, welcher sich im Überschusse des Fällungsmittels löst. Verdünnte Lösungen geben keinen Niederschlag.

2 Kaliumquecksilberjodid. Kein Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Kein Niederschlag.

Farbenreactionen. **Chlor- oder Bromwasser und Ammoniak.** Man übergiesst in einem Schälchen 0,01 Coffein mit etwa 20 cc Chlorwasser und verdampft zur Trockne. Man lässt einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu dem erkalteten Rückstande fliessen. Es tritt eine violette Färbung ein.

16. Digitalin.

Das Digitalin des Handels, welches aus den Blättern von Digitalis purpurea hergestellt wird, besteht aus verschiedenen Glycosiden, aus Digitonin, Digitalin, Digitalein, Digitoxin. Von diesen ist das Digitoxin das hauptsächlich Wirksame und gibt auch die unten angeführte Farbenreaction. Wir benutzen zu den folgenden Reactionen das käufliche Digitalin, also das Gemisch dieser Körper.

Fällungen. Man löst 0,01 Digitalin in 1 cc Wasser.

2 Gerbsäure. Niederschlag.

2 Kaliumquecksilberjodid. Kein Niederschlag.

2 Jodjodkalium. Bald verschwindender Niederschlag.

Farbenreactionen. *1* **Schwefelsäure und Bromammonium.** Man löst etwa 0,005 g des Digitalin in 5 Tropfen Schwefelsäure und setzt ein Körnchen Bromammonium zu. Röthliche Färbung. Dieselbe Reaction kann man mit rohem Digitalin erhalten, welches man sich auf folgende Weise darstellt.

Darstellung von rohem Digitalin aus Digitalisblättern. 10 g getrocknete Digitalisblätter werden in einem Kolben mit ca. 250 g heissem Wasser infundirt. Die Colatur wird sodann unter Zusatz von ca. 30 g Kreide zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 50 cc Weingeist ausgezogen und dieser Auszug

filtrirt. Das Filtrat wird wieder eingetrocknet, mit 30 cc Wasser aufgenommen und alsdann mit 20 cc Chloroform tüchtig ausgeschüttelt. Das Chloroform wird vom Extracte getrennt und in einem Schälchen verdampft. Der Verdampfungsrückstand des Chloroformauszuges wird mit 30 cc Wasser aufgenommen und dieser wässerige Auszug eingetrocknet.

17. Pikrotoxin.

Fällungen. Man löst etwas Pikrotoxin in Wasser:

2 Gerbsäure.
2 Kaliumquecksilberjodid. } Keine Fällung.
2 Jodjodkalium.

Krystallisation. Man löst etwas Pikrotoxin in Alkohol und stellt in einem Uhrglase zum freiwilligen Verdunsten bei Seite. Seidenglänzende Krystalle.

Reduction der Fehlingschen Lösung. Man verdünnt 5 Tropfen Fehlingsche Lösung mit 20 Tropfen Wasser und erhitzt zum Kochen. Tritt keine Trübung ein, so fügt man ein Körnchen Pikrotoxin hinzu und erhitzt nochmals. Es findet Reduction des Kupfers statt.

Farbenreaction. **Salpeter und Schwefelsäure.** Man reibt in einer kleinen Reibschale 0,05 Pikrotoxin mit 0,15 Salpeter sorgfältig zusammen und mischt dann mit 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Hierauf gibt man tropfenweise Aetznatronlösung hinzu, bis eine deutliche Rothfärbung eintritt, und schliesslich fügt man noch einen Überschuss von 5 Tropfen Natronlösung hinzu. Ziegelrothe Färbung.

18. Santonin.

Farbenreaction. 3 **Weingeistiges Kali.** Man bringt 0,01 Santonin in 3 cc absolutem Alkohol und erwärmt mit einem kleinen Stückchen Aetzkali. Weisses Santonin löst sich dann carminroth. Die Farbe geht bald in Gelb über. Gelbes Santonin färbt sich mit Alkohol und Aetzkali nur gelb.

Lösung in Kaliumhydroxyd. 3 Man kocht 0,05 g Santonin mit 5 cc Natronlauge längere Zeit, filtrirt und neutralisirt dann das Filtrat genau mit Salzsäure. Es fällt aus der Lösung das Santonin aus.

Capitel II.

Seite

1. Erkennung der Alkaloide in Alkaloidgemengen.

2. Quantitative Bestimmung einiger Alkaloide.

I. Erkennung der Alkaloide in Alkaloidgemengen.

Liegen Gemische zweier oder mehrerer Alkaloide vor, so gelingt es sehr häufig nicht, die Reactionen aller Componenten des Gemisches zu erhalten. Es ist dann nöthig, dass man die Alkaloide mehr oder weniger vollständig von einander trennt und dann die Reactionen mit den isolirten Alkaloiden anstellt. In manchen Fällen werden auch nur einzelne Reactionen aufgehoben, andere gelingen mit dem Gemische. Es mögen hier einige Uebungsbeispiele folgen.

Directe Nachweisung zweier Alkaloide.

a. *Chininsulfat und Morphinhydrochlorat.* Die Chininreaction kann durch Morphin gehindert werden, wenn letzteres in zu grosser Menge vorhanden ist. Hier kommt es hauptsächlich darauf an, dass die Verdünnung der Lösung, mit welcher die Chininreaction angestellt werden soll, eine genügend grosse ist, weniger kommt es auf das Verhältniss zwischen Chinin und Morphin an. Eine Mischung von 0,015 Morphin und 0,002 Chinin gibt noch die Reaction des Chinin, wenn man 10 Cubiccentimeter Wasser zur Lösung verwendet, nimmt man weniger Wasser, so bleibt die Reaction aus.

Man stellt mit einer Mischung von gleichen Theilen Chininsulfat und Morphinhydrochlorat einmal die Reaction auf Chinin mit Bromwasser und Ammoniak an, dann die Morphinreaction mit Kalkwasser und Chlorwasser. Behufs letzterer Reaction schüttelt man eine Kleinigkeit des Gemisches mit der 5fachen Menge Kalkhydrat und 1 Cubiccentimeter Wasser 5 Minuten lang, filtrirt ab und setzt zum Filtrate vorsichtig verdünntes Chlorwasser, bis die Braunfärbung eintritt. Ausserdem stellt man mit dem Gemische die Jodsäurereaction an.

Nachweisung unter Anwendung der fractionirten Fällung.

b. *Strychnin und Brucin.* Brucin ist neben Strychnin stets leicht durch Salpetersäure und Zinnchlorür nachzuweisen; dagegen lässt sich Strychnin in einem Gemische, welches viel Brucin enthält, schwer auffinden, da die Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium durch viel Brucin verhindert wird.

In einem Gemische von 1 Theil Strychnin und 10 Theilen Brucin lässt sich das Strychnin noch auf folgende Weise auffinden.

Man löst 0,15 g des Gemisches in einem Reagensglase in 1 cc Wasser und 3 Tropfen Essigsäure unter Erwärmen und stellt sich eine Mischung von 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat mit 5 cc Wasser her. Man fügt von letzterer Mischung 10 Tropfen zu der kalten Lösung des Alkaloides, filtrirt ab und trägt eine Spur des auf dem Filter bleibenden Niederschlages in concentrirte Schwefelsäure ein. Es erscheint noch die braune Reaction des Brucin. Man versetzt das Filtrat wiederum mit 10 Tropfen der Lösung des Kaliumbichromates und prüft den erhaltenen Niederschlag auf gleiche Weise. Man fährt mit dieser Manipulation fort, bis alles Alkaloid ausgefällt ist. Die letzte Fällung giebt die reinste Strychninreaction.

Nachweis durch totale Fällung des nachzuweisenden Alkaloides.

c. *Strychnin neben Morphin.* In einer Mischung von 1 Theil Strychnin mit 10 Theilen Morphin kann man das Strychnin nicht mehr direct nachweisen. Auch hier lässt sich mittelst Kalkhydrat eine Trennung herbeiführen, welche das Strychnin in einer zum Nachweise genügend reinen Form liefert. Man stellt 0,1 g des Gemisches mit 0,1 Kalkhydrat und 3 cc Wasser bei Seite und schüttelt während einer Viertelstunde öfter um. Hierauf bringt man den Kalk auf ein kleines Filter und wäscht denselben mit 3 cc Wasser nach. Eine Kleinigkeit des Kalkes, den man durch Ausbreiten des Filters auf etwas Filtrirpapier von dem Wasser möglichst befreit hat, trägt man in einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure ein und prüft durch Kaliumchromat auf Strychnin.

Eine für den qualitativen Nachweis der Alkaloide hinreichende Trennung derselben lässt sich auch in vielen Fällen durch Lösungsmittel erreichen. Ich gebe deshalb hier eine Tabelle über die bisher bekannt gewordenen Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloide. Einige der angeführten Zahlen sind hier zum ersten Male mitgetheilt. Man muss übrigens berücksichtigen, dass in vielen Fällen die Löslichkeit eines Alkaloides (a) in der Lösung eines anderen (b) erheblich abweicht von der Löslichkeit des Alkaloides a in dem Lösungsmittel des Alkaloides b. (Siehe Tabelle Seite 26.)

Als Beispiel, wie man die verschiedene Löslichkeit der Alkaloide zur Trennung derselben benutzen kann, mag die

e. *Trennung des Brucin vom Strychnin*

dienen.

Man zieht 0,05 g eines Gemisches von 1 Th. Strychnin mit 9 Th. Brucin auf einem kleinen Filter mit 5 cc Wasser aus. Das Filtrat erhitzt man und giesst es wiederum auf das Gemisch. Man wiederholt diese Manipulation, bis das Alkaloid, welches auf dem Filter zurückbleibt, die Strychninreaction gibt. Strychnin bleibt auf dem Filter zurück, das Brucin geht in Lösung.

Auf der schwereren Löslichkeit des Cinchonin in Ammoniak gegenüber der leichten Löslichkeit des Chinin in dieser Flüssigkeit beruht auch der folgende Nachweis des Cinchonin im Chinin.

f. *Prüfung des schwefelsauren Chinin auf Cinchonin.*

Man schüttelt 2 g Chinin mit 20 cc Wasser bei 15° C. und filtrirt von dem ungelösten Alkaloide ab. Man gibt von dem Filtrate 5 cc in ein Reagensglas, welches man mit einer Marke für 12 cc versehen hat, füllt dann bis zur Marke mit zehnprocentiger Ammoniakflüssigkeit und schwenkt einmal leicht um. Enthält das Chinin Cinchonin, so bleibt die Flüssigkeit trübe. Chemisch reines Chinin bedarf in unserem Falle nur 6 cc Ammoniak zur Klärung.

g. *Trennung von Santonin und Strychnin.*

0,1 g des Gemisches, welches aus 95 Th. Santonin und 5 Th. Strychnin besteht, bringt man auf ein kleines Filter, befeuchtet das Pulver mit 10 Tropfen heisser Essigsäure und

Löslichkeits-Tabelle.

Die Tabelle gibt an, wie viel Gewichtstheile von den genannten Lösungsmitteln bei 17,5° C. nöthig sind, um 1 Gewichtstheil der Alkaloide zu lösen.

	Wasser.	Wasser bei 100° C.	Alkohol 99 G.-Proc. Sp. G. 0,796. *)	Spiritus 87,2 G.-Proc. Sp. G. 0,83.	Aether, alkoholfrei, mit H^2O gesättigt. Sp. G. 0,723.	Amylalkohol Siedep. 132° C. Sp. G. 0,816.	Chloroform Siedep. 60°,5 C. Sp. G. 1,48.	Benzol Siedep. 80°,5 C. Sp. G. 0,88.	Ammoniak 10 G.-Proc. Sp. G. 0,960.
Anilin	40	—	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	—	—	—
Atropin	600	35	2,5	—	35	—	3	42	—
Berberin	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Brucin, wasserfrei	300	500	—	—	939	—	7	50	—
Chinin, wasserfrei	1670	90	—	—	—	—	2	—	—
Cinchonin	3800	2500	—	88	371	—	40	350	—
Codein	80	7	—	1,6	59	7	2,1	10	—
Coffein	75	—	52	60	200	167	8	95	—
Colchicin	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Coniin	100	—	mischbar	mischbar	—	mischbar	—	—	—
Emetin	1000	—	—	—	—	—	—	—	—
Morphin	5000	460	60	100	—	250	1200	1140	117
Narcein	1285	—	—	900	—	—	—	—	—
Narcotin	3328	2736	280	343	125	300	3	22	—
Nicotin	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	—	mischbar
Pikrotoxin	—	180	10	14	87	—	—	—	—
Strychnin	6300	2500	—	160	1250	185	6	170	—
Veratrin, käufliches	—	1560	—	4	10	—	2	—	—
Santonin	5000	250	—	40	160	—	4	82	—

*) Die spec. Gewichte bei 17,5° C.

wäscht es mit 5 cc heissem Wasser aus. Die Lösung verdampft man in einem Bechergläschen, bis sich Krystalle des theilweise gelösten Santonin ausscheiden, nimmt dann mit 3 cc kaltem Wasser auf und bringt damit das Santonin auf das ursprüngliche Filterchen. Man wäscht nun das Santonin mit kaltem Wasser sorgfältig aus und behält so alles Santonin auf dem Filter zurück. Die Strychninlösung dampft man auf 1 cc ein und fällt mit einem Tropfen Pikrinsäurelösung. Mit dem pikrinsauren Strychnin stellt man die Strychninreaction an.

2. Quantitative Bestimmung einiger Alkaloide.

Bestimmung durch Extraction der Alkaloide im Extractionsapparate.

a. *Bestimmung des Coffeïn im Thee und Maté, des Emetin in der Brechwurzel.*

5 g Theestaub oder Maté oder 10 g des Pulvers der Ipecacuanha - Wurzel werden in einer Schale mit 2 g Kalkhydrat gemischt, mit Wasser gut durchfeuchtet und dann so lange erhitzt, bis das Pulver kaum noch feucht ist. Man füllt dieses Pulver in einen kleineren oder grösseren Extractionsapparat von der im Folgenden beschriebenen Form (oder in die Hülse eines Soxhlet'schen Extractionsapparates) ein und extrahirt drei Stunden mit etwa 40 cc Chloroform.

Der Extractionsapparat besteht aus einer unten mit einem Leinwandläppchen zugebundenen Röhre R (Fig. 2), welche

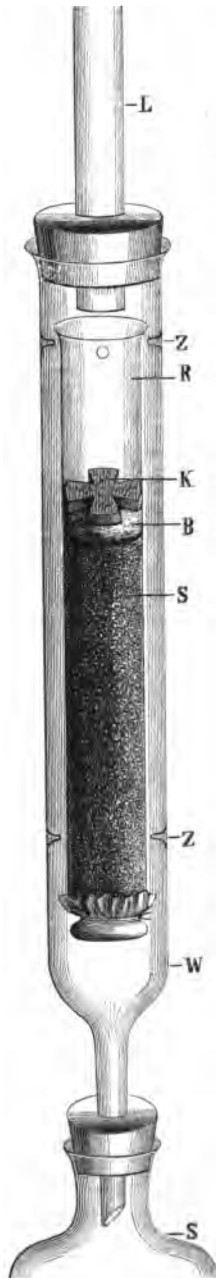


Fig. 2.

eine innere Weite von 2 c, eine Länge von 14 c besitzt und am oberen Rande etwas erweitert ist. Mit dem oberen Rande liegt sie auf 3 oder 4 Zapfen der weiteren Röhre W auf, welche leicht dadurch hergestellt werden können, dass das Glas an den Stellen Z etwas erweicht und dann mit einem Holzstäbchen nach innen gedrückt wird. Auch unten befinden sich 4 solcher Zapfen, welche die Röhre R im gleichmässigen Abstande von W halten. Die Röhre W wird oben durch einen Kork geschlossen, in welchem das Kühlrohr eines gläsernen Liebig'schen Kühlers eingefügt ist. Unten steckt das verjüngte Ende der Röhre in dem Korke des Kochfläschchens S, welches etwa 100 cc fasst.

Das Pulver wird in die Röhre R nach und nach unter fortwährendem, vorsichtigem Festdrücken eingebracht, dann wird die Schale gut mit einem Baumwollenbausch ausgerieben, welcher dem Pulver aufgesetzt wird. Um zu verhindern, dass das Pulver herausgetrieben wird, schiebt man noch über die Baumwolle eine kreuzförmig ausgeschnittene Korkscheibe K (Fig. 3).

Man gibt nun in das Kölbchen L das Chloroform, setzt den Extractionsapparat auf und das Kölbchen in ein constantes Wasserbad. Ist die Extraction 3 Stunden lang regelmässig erfolgt, so bringt man für den Fall, dass es sich um Extraction von Coffein handelt, 20 cc Wasser in das Kölbchen, entfernt den Extractionsapparat und destillirt das Chloroform ab. Den wässrigen Rückstand filtrirt man durch ein kleines Filter, spült mit 30 cc Wasser nach und verdampft die Flüssigkeit in einem gewogenen Porzellanschälchen. Das zurückbleibende Coffein trocknet man bei 100° und wägt, wenn das Gewicht der Substanz nach mehrmaligem Trocknen und Wägen constant bleibt, das wasserfreie Alkaloid. Ist Emetin extrahirt worden, so setzt man zu dem Chloroformextract so viel Normalsalzsäure, dass nach dem Abdestilliren des Wassers eine schwach saure Lösung zurückbleibt und notirt die gebrauchte Menge. Die wässrige Flüssigkeit wird dann auch filtrirt und schliesslich das Filtrat mit der 1,2fachen Menge der verbrauchten Normalsalzsäure an Normalkali in einem Bechergläschen versetzt. Das ausfallende Alkaloid wird auf ein gewogenes, sehr kleines Filter gebracht, indem zum Herausbringen derselben aus dem Becherglase immer

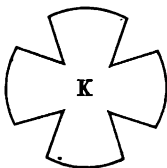


Fig. 3.

das Filtrat wieder verwendet wird. Wenn alles Alkaloid auf dem Filter ist, wäscht man mit einer gesättigten Emetinlösung, schliesslich mit 10 cc Wasser sehr sorgfältig nach, trocknet das Filter im Exsiccator über Schwefelsäure und wägt schliesslich.

b. *Bestimmung des Veratrin im Sabadillsamen durch Extraction.*

Man extrahirt 10 g Sabadillsamenpulver in gleicher Weise wie für Emetin angegeben, nur mengt man nicht mit Kalk, sondern bringt in das Kölbchen 30 cc Aether und 10 cc Ammoniak als Extractionsflüssigkeit. Man destillirt nach der Extraction den Aether ab, bringt die ammoniakalische Flüssigkeit in ein Glasschälchen, dampft auf die Hälfte ein und versetzt dann mit Normalsäure bis zur sauren Reaction. Man fällt mit Normalkali, bringt auf ein gewogenes Filter, wäscht mit 30 cc Wasser nach, trocknet im Exsiceator über Schwefelsäure und wägt das Veratrin.

Extraction ohne Apparat.

c. *Bestimmung der Gesammtalkaloide der Chinarinde.*

Ob eine Rinde überhaupt Alkaloide enthält, erkennt man mittelst der Grahe'schen Probe. Man erhitzt eine Kleinigkeit des Chinarindenpulvers in einer nicht zu weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre vorsichtig, so dass sich reichlich Theerproducte in dem kalten Theile des Röhrchens niederschlagen. Diese Theerproducte sind bei Gegenwart von Chinaalkaloiden carminroth.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide schüttelt man 20 g des Chinapulvers mit 10 g Ammoniak, 20 g Weingeist, 170 g Aether und giesst nach einem Tage 120 g der Lösung klar ab. Man fügt hierauf 3 cc Normalsalzsäure zu, destillirt den Aether ab und setzt zu dem wässrigen Rückstande, wenn er nicht sauer reagirt, noch so lange Normalsalzsäure, bis die Flüssigkeit Lackmus röthet. Hierauf filtrirt man durch ein kleines Filter, wäscht dasselbe mit 5 cc Wasser nach und setzt zu dem Filtrate so viel Normalkali zu, wie man Normalsäure verbraucht hat. Wenn sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, tröpfelt man noch so lange Normalnatron zu, als eine Trübung in der Flüssigkeit entsteht.

Der Niederschlag wird auf ein kleines Filter gebracht, mit Wasser gewaschen, bis die abfliessenden Tropfen, an die Oberfläche einer in der Kälte gesättigten neutralen wässerigen Auflösung von Chininsulfat gleitend, keine Trübung mehr hervorrufen. Das Filter mit dem Niederschlage trocknet man dann über Schwefelsäure. Man bringt von dem in einem Trichter steckenden Filterchen die Alkaloide durch Lösen mit kochendem Chloroform in ein untergestelltes, gewogenes Schälchen, trocknet sie im Wasserbade völlig aus und wägt.

d. *Quantitative Bestimmung des Morphin im Opium.*

Zur Morphinbestimmung verwendet man bei 60° C. getrocknetes Opiumpulver. (Dasselbe enthält dann etwa 7—8 % Wasser). Man macerirt 8 g Opiumpulver mit 80 g Wasser einen Tag lang, unter öfterem Schütteln, in einer geschlossenen Flasche und bringt dann alles auf ein Filter von 125 mm Durchmesser.

Von der filtrirten Flüssigkeit wägt man sich 42,5 g ab und gibt sie in ein gewogenes Kölbchen von etwa 100 cc Inhalt. Man fügt 12 g Weingeist von 0,83 sp. Gew. und 10 g Aether, dann 1,5 g Ammoniak von 0,960 sp. Gew. hinzu, schüttelt gut durch und stellt an einem Ort von etwa 17,5° C. Temperatur, 2 Tage bei Seite. Man nimmt nun zwei ineinander gesteckte Sternfilter von 100 mm Durchmesser und befeuchtet sie auf einem Trichter mit einem Gemische aus gleichen Volumen Aether und Spiritus. Man giesst die umgeschüttelte, das Morphin enthaltende Flüssigkeit aus dem Kölbchen schnell auf das Filter, deckt eine Glasplatte auf und lässt die Flüssigkeit abfliessen, gibt dann 5 g des Aetherspiritus-Gemisches in das Kölbchen, schwenkt es damit aus und giesst die Flüssigkeit über das Sternfilter. Man wäscht Kölbchen und Sternfilter schnell nochmals mit 5 g des Aetherweingeistes aus und gibt zuletzt 10 g Aether in das Kölbchen, dann aus diesem auf einmal auf das Filter. Das aus dem Trichter genommene Sternfilter lässt man an der Luft trocknen und schüttet die Krystalle des Morphin vom Filter in das Kölbchen. Das Kölbchen trocknet man bei 100° C. und wiegt Kölbchen und Morphin zusammen. Man erhält so etwas weniger Morphin, als in dem Opium enthalten, weil der Aetheralkohol Morphin löst, sowohl der zuerst zugesetzte als auch der zum Auswaschen benutzte. Die absolute Menge des Morphin erhält man deshalb genauer, wenn man zu

dem Gewicht des gefundenen Morphin noch 0,06 addirt und dann erst den Procentgehalt des Morphin berechnet.

e. *Quantitative Bestimmung des Strychnin als freies Alkaloid.*

Man wägt etwa 5 g eines Gemisches von Rohrzucker und Strychnin, welches etwa 1 % Strychnin enthält, genau ab, bringt es mit 15 cc Wasser in ein Becherglas, säuert die Lösung schwach mit Essigsäure an, filtrirt sie durch ein kleines Filter, welches man sorgfältig nachwäscht und dampft die filtrirte Lösung wieder auf 15 cc ein. Man setzt nun zu der erkalteten Lösung so lange Natronlauge zu, bis bei erneutem Zusatz keine Trübung der Lösung mehr eintritt, hierauf noch eben so viel Natronlauge, als man dazu verbrauchte. Man lässt die Mischung eine Nacht hindurch stehen und bringt dann das Strychnin auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter. Man stellt sich durch Schütteln von pulverisirtem Strychnin mit Wasser eine gesättigte Lösung her und wäscht damit das Strychnin aus. Zuletzt wäscht man mit 10 cc Wasser nach, trocknet bei 100° C. und wägt.

f. *Bestimmung des Strychnin in einer Mischung desselben mit Mehl.*

Löslichkeit des pikrinsauren Strychnin in Wasser 1 : 10000 bei 17° C.
Pikrinsäure löst sich 1 : 170 in Wasser.
Molekulargewicht des pikrinsauren Strychnin 563.
Molekulargewicht des Strychnin 334.

Man kocht 5 g des etwa 2,5 % Strychnin enthaltenden Gemisches im Kölbchen mit aufgesetztem 6 dm langem Glasrohre mit einem Gemische von 20 cc absolutem Alkohol und 20 Tropfen Essigsäure, dann noch dreimal mit 20 cc Alkohol und 2 Tropfen Essigsäure aus und gibt die erkaltete Flüssigkeit durch ein möglichst kleines Filter. Zuletzt bringt man das Mehl ganz auf das Filter und wäscht mit heissem Alkohol aus, dem man auf 10 cc einen Tropfen Essigsäure zusetzt. Die Waschflüssigkeit muss nach dem Durchlaufen sauer reagiren, sonst hat die Essigsäure nicht zur Lösung des vorhandenen Strychnin genügt. Man müsste dann nochmals mit saurem Alkohol ausziehen. Der Rückstand von 2 cc der Waschflüssigkeit darf, wenn er mit 5 Tropfen Wasser aufgenommen ist, durch 1 Tropfen Pikrinsäure-

lösung nicht mehr gefällt werden. Tritt Fällung ein, so muss man noch weiter auswaschen.

Man dampft die alkoholische Lösung des essigsauren Strychnin in einem Bechergläschen von 50 cc Inhalt ein, nimmt mit 20 cc Wasser auf, versetzt mit 20 cc gesättigter Pikrinsäurelösung und lässt eine Nacht über stehen. Hierauf fügt man einen Tropfen Pikrinsäurelösung hinzu, um zu sehen, ob alles ausgefällt ist. Den Niederschlag bringt man auf ein sehr kleines, bei 100° C. getrocknetes Filter, lässt gut ablaufen, wäscht ihn mit 25 cc Wasser möglichst zweckmässig, trocknet im Exsiccator, schliesslich bei 100° bis zum constanten Gewichte und wägt sodann. Wenn man von vornherein nicht weiss, wie viel Strychnin ein Gemenge enthält, macht man erst eine Bestimmung zur Orientirung über den ungefähren Gehalt des Gemisches an Strychnin und berechnet dann die Menge der Lösungsmittel und des Fällungsmittels danach, so dass dieselben Verhältnisse resultiren wie in obiger Vorschrift.

Capitel III.

Anleitung zur Nachweisung einiger wichtiger Alkaloide etc. in Gemengen derselben mit anderen organischen Substanzen.

Verzeichniss der berücksichtigten Substanzen.

Anilin.
Atropin.
Brucin.
Chinin.
Codein.
Coffein.
Coniin.
Digitalin.
Emetin.
Morphin.
Nicotin.
Pikrotoxin.
Strychnin.
Veratrin.

Man mischt 0,06 g von einem der aufgezählten Körper mit etwa 10 g eines Pflanzenpulvers oder mit 10 g gehacktem Fleische und untersucht diese Mischung, zur Übung, wie weiter angegeben.

Das Extrahiren und Ausschütteln.

Man bringt die Substanz — etwa 10 g — in ein Kölbchen, an welches man ein langes, aufrechtes Glasrohr anfügt, und digerirt sie im Wasser- oder Dampfbade eine Viertelstunde lang mit dem 4fachen Gewichte an Alkohol, indem man zugleich die Mischung mit Weinsäure ansäuert, so dass etwa ein Überschuss von 0,5 g Säure vorhanden ist Man filtrirt von dem Ungelösten ab, wäscht dasselbe nochmals mit dem gleichen Gewicht Alkohol aus, filtrirt und bringt das Filtrat zur ersten Portion.

Die gemischten Lösungen werden auf dem Dampfbade zur Extractconsistenz eingedampft und das Extract wird langsam unter beständigem Umrühren mit etwa 25 cc Wasser gemischt. Man lässt erkalten und filtrirt die Lösung von dem zu verwerfenden Rückstande ab, den man noch mit etwa 15 cc Wasser abwäscht.

Das wässrige Filtrat wird, wenn es noch gefärbt erscheint, noch einmal zur Extractconsistenz verdampft, mit Alkohol behandelt, der alkoholische Auszug filtrirt, verdampft, mit Wasser, wie oben, aufgenommen und der wässrige Auszug nochmals filtrirt.

A. s.

Die resultirende wässrige Lösung wird zu verschiedenen (3—6) Malen in einer engen und hohen Glasstöpselflasche mit weitem Halse mit neuen Portionen (etwa 10 cc) Aether 10 Minuten lang geschüttelt. Man hebt den Aether jedesmals mit einer zweckmässigen Pipette (ich habe eine solche im Archiv

für Pharmacie 1882, pg. 524 abgebildet) ab und lässt ihn in ein tiefes Porcellanschälchen laufen. Hat sich von allen Portionen das Wasser abgesetzt, so giesst man die Ausschüttelungen erst in das zur Aufbewahrung bestimmte Gefäss.

Die Aetherportionen, welche zum Ausschütteln verwandt werden, werden zurückgestellt und mit *A. s.* bezeichnet.

A. a.

Die saure wässrige Lösung wird in einem Schälchen auf dem Dampfbade erwärmt, bis aller Aether entwichen ist. Die erkaltete, ätherfreie Flüssigkeit wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit einem Überschuss von 30 Tropfen Natronlauge versetzt und 10 Minuten lang bei Seite gestellt. Hierauf schüttelt man die Lösung 4mal mit je 10—15 cc Aether aus, lässt das Wasser aus dem Aether absetzen und bezeichnet die gesammte Ausschüttelung mit *A. a.*

Ch.

Man verjagt den Aether durch kurzes Erwärmen der Lösung auf dem Dampfbade. 2 cc der Lösung säuert man in einem Reagensglase mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit Chloroform und Jodsäure und schüttelt. Färbt sich das Chloroform nicht roth, so ist wahrscheinlich kein Morphin vorhanden.*) Die übrige alkalische Lösung schüttelt man nun einmal mit Chloroform (10 cc) 15 Minuten lang aus.

Man lässt das mit einem Scheidetrichter abgehobene Chloroform erst von dem mitgenommenen Wasser in einem Porcellanschälchen sich völlig trennen und giesst dann in das zur Aufbewahrung bestimmte Gefäss. Man bezeichnet diese Ausschüttelung mit Ch.

Am.

Die alkalische, wässrige Flüssigkeit neutralisirt man jetzt mit Salzsäure und gibt einen Überschuss von 1 Tropfen der Salzsäure zu. Hierauf filtrirt man die Lösung, wenn sie nicht ganz klar erscheint, und macht sie dann wieder mit Ammoniak alkalisch. Sofort nach dem Hinzufügen des Ammoniak schüttelt

*) Gehen gelbe Körper mit in das Chloroform über, so kann die Reaction verdeckt werden.

man zweimal mit je 8 cc heissem Amylalkohol aus. Diese (vom Wasser befreite) Ausschüttelung wird mit *Am.* bezeichnet.

Die wässrige Flüssigkeit, welche von den Ausschüttelungen übrig bleibt, wird zurückgestellt, bis die Arbeit beendet, da sie nie ganz erschöpft ist, und im Nothfalle noch einer Ausschüttelung unterworfen werden kann.

Sollte bei einer Ausschüttelung eine Trennung der wässrigen Lösung von dem Amyalkohol oder Aether nicht eintreten wollen, so befeuchtet mau ein Filter mit einer der letzteren Flüssigkeiten und gibt das ganze Gemisch auf das Filter. Ist alles durchgelaufen, so hat man beide Flüssigkeiten klar und getrennt. Bei Aether muss man von Zeit zu Zeit etwas dieser Flüssigkeit nachgiessen und den Trichter mit einer Platte bedecken. Auch Erwärmen der Flüssigkeiten im Dampfbade hilft in manchen Fällen.

Reinigung der verschiedenen Ausschüttelungen und Nachweisung der in denselben enthaltenen Alkaloide.

Portion **A. s. Aether-Ausschüttelung aus saurer Lösung.** Sie wird mit 0,5 g Calciumhydroxyd und 10 Tropfen Wasser versetzt und unter beständigem Umrühren in einem tiefen Schälchen auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht. Das trockne Pulver extrahirt man zweimal, unter Reiben mit einem Glasstabe, mit Aether und filtrirt denselben in ein Porcellanschälchen. Den Aether lässt man verdampfen, nimmt den Rückstand mit 2 cc Wasser auf und filtrirt.

Das Filtrat dampft man bis auf einige Tropfen ein, löst in 10 Tropfen Alkohol und 5 cc Aether und lässt das Gemisch in einem Uhrgläschen freiwillig verdampfen. In dem Rückstande kann sich Digitalin oder Pikrotoxin vorfinden.

Digitalin (Cap. I, 16) krystallisirt unter diesen Umständen nicht.

Man prüft mit Gerbsäure vor und überzeugt sich durch Schwefelsäure und Bromammonium von dem Vorhandensein des Alkaloid's.

Pikrotoxin (Cap. I, 17) krystallisirt oft in langen Nadeln. Man kostet den Rückstand (vorsichtig!), ist derselbe nicht bitter, so kann kein Pikrotoxin verhanden sein. Ist er bitter, so prüft man durch Fehling's Lösung. Tritt Reduction dieses Reagens ein, so verwendet man den möglichst reinen Rest zur Reaction mittelst Salpeter, Schwefelsäure und Aetznatron.

Portion **A. a. Aether-Ausschüttelung aus alkalischer Lösung.** Die Aether-Ausschüttelung kann, wenn sie farblos ist, direct der freiwilligen Verdampfung überlassen werden. Gibt der Rückstand, die Alkaloidreactionen nicht gut, weil er noch nicht reiu genug ist, so kann man ihn in der zu beschreibenden Weise reinigen. Ist die Aether-Ausschüttelung sehr dunkel gefärbt, so schreitet man sofort zur Reinigung.

Man verdampft den Aether in einer kleinen Porzellanschale und nimmt den Rückstand mit 6 cc Wasser und 3 Tropfen Salzsäure wieder auf. Man filtrirt, wenn eine Trübung eintritt, durch ein möglichst kleines Filter und wäscht dasselbe nach. Man schüttelt die saure Lösung so oft kurze Zeit mit je 10 cc Aether aus, bis derselbe nicht mehr intensiv gefärbt erscheint und verwirft den Aether, welchen man mit der Pipette entfernt. (Zu weit darf man dabei jedoch nicht gehen, da stets ein Verlust von Alkaloid eintritt!) Man macht die wässrige Lösung mit etwa 10 Tropfen Natronlauge alkalisch und schüttelt dieselbe nun dreimal 15 Minuten lang mit je 10 cc Aether aus. Die Aetherlösung der Alkaloide befreit man durch Absetzenlassen vom Wasser, bringt sie auf ein Uhrglas, fügt noch 3 Tropfen Alkohol zu und lässt sie freiwillig verdunsten.

In dem Aetherrückstande dieser Portion können sich finden:

A. Anilin, Coniin, Nicotin. —

B. Atropin, Brucin, Chinin, Emetin, Strychnin, Veratrin und Codein.

A. *Die flüssigen Alkaloide.*

Nicotin, Coniin, Anilin bleiben nach Verdampfen des Aethers als ölige Tropfen von mehr oder weniger starkem Geruch zurück.

Man befreit sie möglichst von Wasser, indem man sie nochmals in Aether löst, etwas zerriebenen, frischen, gebrannten Kalk zufügt und einige Zeit lang schüttelt. Man filtrirt und verdampft auf dem Dampfbade in einem Porcellanschälchen.

Man prüft nun die Löslichkeit der zurückbleibenden Tropfen in Wasser.

Nicotin ist mischbar mit (Tropfen für Tropfen zugesetztem) Wasser;

Coniin löst sich in 100 Theilen kalten Wassers, scheidet sich aus dieser Lösung aber beim Erwärmen aus;

Anilin löst sich in 40 Theilen kalten Wassers; beim Erhitzen trübt sich die Lösung nicht.

Die Lösungen werden mit Jodjodkalium geprüft.

Alle drei Alkaloide trüben sich mit Jodjodkalium, Anilin am schwächsten.

Man befreit die Alkaloide wieder von dem Wasser durch Ausschütteln ihrer wässrigen Lösung mit Aether, Trocknen des Aethers durch Schütteln mit zerriebenem, frischen Aetzkalk und Verdunsten.

Man erhitzt mit Quecksilberchlorid wie bei Anilin (Cap. I, 13) angegeben ist, hütet sich dabei vor zu starkem Erhitzen des Tropfens und behandelt mit kaltem Weingeist.

Anilin gibt rothe Lösung, Nicotin und Coniin geben wenig gelblich gefärbte Lösung.

Man kocht eine Zeit lang mit dem Weingeist.

Nicotin. Die braune, harzige Masse löst sich zur klaren gelben Flüssigkeit oder bleibt transparent am Boden haften.

Coniin. Die durchsichtige Masse löst sich als Pulver los, und die Flüssigkeit wird trübe und dunkel.

Mit dem Anilin stellt man noch die übrigen Reactionen (Cap. I, 13) an, mit dem Coniin die Krystallisationsprobe (Cap. I, 12).

B. *Die festen Alkaloide dieser Gruppe.*

Man richtet sich mit der Reihenfolge, in welcher man die Reactionen anstellt nach der am Schlusse des Capitels gegebenen Tabelle. Die zuerst angeführten Reactionen bedürfen nur sehr geringer Mengen des Alkaloids, die zuletzt stehenden eine etwas grössere Quantität. Man benutzt zur Probe mit Jodjodkalium die unreinere Substanz vom Rande des Uhrglases; zu den übrigen Reactionen Krystalle oder die reinsten Partien des amorphen Rückstandes.

Man versäume nicht, wenn man mittelst der in der Tabelle angegebenen Reactionen ein Alkaloid gefunden, die ihm sonst noch eigenthümlichen Reactionen vorzunehmen.

Portion **Ch. Chloroform-Ausschüttelung aus alkalischer Lösung.** In diese Ausschüttelung werden Reste der Alkaloide aus den vorhergehenden Gruppen hinein gelangen. Hauptsächlich findet man aber in derselben aus der Gruppe A. a. Codein, aus der Gruppe Am. etwas Morphin. Man prüft durch

Jodjodkalium vor. Scheiden sich bei **freiwilligem** Verdampfen des Chloroforms Krystalle aus, so prüft man durch Jodsäure, ob in diesen Krystallen Morphin fehlt. Tritt keine Reduction ein, so fehlt Morphin, und man stellt dann die Reaction mit Eisenoxyd-haltiger Schwefelsäure auf **Codein** an.

Findet Reduction der Jodsäure statt, so löst man die Krystalle in 3 Tropfen Salzsäure und in 3 cc Wasser, filtrirt, setzt zum Filtrate Natronlauge im Überschuss (20 Tropfen) und schüttelt mit 10 cc Chloroform aus. Die Spuren des Morphin bleiben dann in der Natronlauge zurück und die Lauge kann zur nächsten Ausschüttelung gegeben werden. Das Codein geht in das Chloroform über und bleibt beim Verdunsten des letzteren zurück.

Portion **Am. Amylalkohol-Ausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.** Man schüttelt den Amylalkohol, welcher nur noch Morphin enthalten kann, mit 10 cc Wasser und 5 Tropfen Salzsäure 15 Minuten lang aus, nimmt den Amylalkohol von der sauren Salzlösung ab und verwirft ihn. Hierauf schüttelt man die Salzlösung einmal mit 6 cc heissem Amylalkohol aus und verwirft diesen. Die saure Lösung der Alkaloide in Wasser macht man dann mit Ammon wieder alkalisch und schüttelt sofort zweimal mit 6 cc heissem Amylalkohol 10 Minuten lang aus. Jede Portion bringt man allein auf ein Uhrglas und lässt freiwillig (innerhalb 1—2 Tagen) verdunsten. Es scheiden sich Krystalle von **Morphin** aus, welche man nach den unter 8, Capitel I angegebenen Reactionen untersucht. Scheiden sich keine Krystalle ab, so prüft man den Rückstand mit Jodsäure auf Morphin vor. Erhält man Rothfärbung des Chloroforms, so nimmt man den ganz trocknen Rückstand mit 5 cc Wasser und 3 Tropfen Salzsäure auf, filtrirt und reinigt die Lösung nochmals wie oben angegeben.

Zu Seite 40.

A. a.

1. Nach d. Verdampf… treten die Alkal…	…orph	krystallisirt	meist amorph	amorph
2. 1 Th. des Alkaloid… in Th. Wasser vo…	…00	80	2000	?
3. Jodjodkali…	…chlag			
4. Schwefelsäure… (Reaction beschrieben be…	—	kalt farblos, beim Erwärmen unter Umst. bläulich	—	gelbliche Lösung
5. Schwefelsäure un… (Beschrieben bei 2.,	—	bräunlich oder gelblich	—	hell bräunlich
6. Schwefelsäure u. Ka… (Beschrieben bei 1.,	—	bräunlich	—	—
7. Schwefelsäure u. Ka… (Beschrieben bei 13.,	—	—	—	—
8. Salpetersäure und… (Beschrieben bei 4.,	…lett	bräunlich	schwach bräunlich	schwach bräunlich
9. Schwefelsäure und… (Beschrieben bei 8.,	…blos …gelblich	intensiv blau	—	braun
10. Bromwasser und… (Beschrieben bei 7.,	—	farblos oder röthlich	grün	—
11. Salzsäure und Chlo… (Beschrieben bei 6.,	—	hell gelblich	—	gelbroth, fluorescirend
12. Quecksilberc… (Beschrieben bei 13.,	—	—	—	—
Die übrigen Reactionen… beschrieben im Capit…	…ropin 4.	Codein 9.	Chinin 7.	Emetin 6.

Anmerk…

Capitel IV.

Reactionen der organischen Säuren.

Verzeichniss der Säuren.

I. Gruppe.

II. Gruppe.

III. Gruppe.

IV. Gruppe.

1. Säuren der Reihe $C^nH^{2n}O^2$.

A. Ameisensäure.

Formel H—COOH. Molekulargewicht 46.
Schmelzpunkt + 8°,6 C.
Siedepunkt + 99° C.
Spec. Gew. 1,223 bei 0° C.

Volumgewicht der **Ameisensäure** bei + 15° C.

Vol. Gew.	Proc CH^2O^2	Vol. Gew.	Proc. CH^2O^2	Vol. Gew.	Proc. CH^2O^2
1·025	10	1·124	50	1·201	90
1·053	20	1·142	60	1·223	100
1·080	30	1·161	70		
1·105	40	1·180	80		

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist.

Die officinelle Säure enthält 25% wasserfreie Säure und besitzt das spec. Gewicht 1,062; sie schmeckt intensiv sauer. Mit Alkohol, Aether, Chloroform ist die wasserfreie Säure mischbar, in Schwefelkohlenstoff ist sie schwer löslich.

Die Salze der Ameisensäure

sind fast alle leicht in Wasser löslich. Z. B.

$(CHO^2)K$, $(CHO^2)Na$ } Sehr leicht löslich in Wasser,
$(CHO^2)^2Ca$ Löslich in 8—10 Th. Wasser,
$(CH^2O^2)^2Ba + 2H^2O$ Löslich in 4—5 Th. Wasser.
$(CHO^2)^2Mg$ Löslich in 13 Th. Wasser.

Schwerer löslich ist das Bleisalz und das Quecksilberoxydulsalz
$(CHO^2)^2Pb$ Löslich in 63 Th. Wasser bei 16° (5,5 bei 100°)
$(CHO^2)Hg$ Löslich in 500 Th. Wasser.

Im Alkohol sind die ameisensauren Salze fast alle sehr schwer löslich, was vorzüglich für die Salze der alkalischen Erden von besonderem Interesse ist.

Reactionen der Salze.

1. *Verdünnte Schwefelsäure.* Man vermischt 0,1 g des Salzes (Ameisensaures Calcium) mit 2 cc verdünnter Schwefelsäure in einem weiten Reagensglase. Es scheiden sich keine Tropfen ab. Man dreht die Oeffnung des Reagensglases mit einem kleinen Filter zu und bringt auf die Fläche desselben einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber. Ist Ameisensäure vorhanden, so tritt beim Erwärmen der Lösung Bräunung des Silberpapieres ein. Auch der Geruch der entweichenden Ameisensäure ist zu beachten.

2. *Concentrirte Schwefelsäure.* 0,1 g des ameisensauren Calcium übergiesst man mit 1 cc concentr. Schwefelsäure in einem engen Reagensglase und erwärmt. Es entwickelt sich unter lebhaftem Aufbrausen CO. Die Flüssigkeit bleibt farblos. Man zündet das CO, welches mit blauer Flamme brennt, an, indem man das Röhrchen mit seiner Oeffnung an die Gasflamme hält. CO^2 wird dabei nicht entwickelt. (Siehe bei Oxalsäure).

3. *Bleiacetat.* Man löst 0,5 g des ameisensauren Calcium in 4 cc Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 1 g Bleizucker in 3 g Wasser. Es scheidet sich in 1—10 Stunden ein krystallinischer Niederschlag von ameisensaurem Blei aus. Man giesst die Flüssigkeit ab und kocht den Niederschlag mit 10 g Wasser. Die entstehende Lösung filtrirt man heiss. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in nadelförmigen Krystallen ab. (Verdünnte Lösungen des ameisensauren Calium geben keinen Niederschlag).

4. *Quecksilberoxydulnitrat.* Man löst 0,1 g des Salzes in möglichst wenig Wasser und setzt das gleiche Volumen einer concentrirten Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul hinzu. Es scheiden sich schuppenförmige Krystalle von $(CHO^2)Hg$ aus. Beim Erhitzen werden die Krystalle zersetzt, indem sich metallisches Quecksilber bildet. Ist die Salzlösung verdünnter, so erhält man keinen Niederschlag, wohl aber tritt die Aus-

scheidung von Hg ein. Bei Gegenwart von Chlorverbindungen fällt HgCl.

5. *Quecksilberchlorid.* Man versetzt eine Lösung des ameisensauren Salzes mit Sublimatlösung. Es scheidet sich beim Erwärmen HgCl ab, welches weiss ist, aber nach einiger Zeit durch etwas Hg grau gefärbt wird. Grössere Mengen anderer Chlorverbindungen verzögern den Eintritt der Reaction.

6. *Silbernitrat.* Man löst ungefähr 0,02 g des ameisensauren Salzes in 1 cc Wasser, versetzt mit 5 Tropfen Silberlösung und erwärmt etwas. Es scheidet sich metallisches Silber als graues Pulver aus. (Siehe Reaction A, 1). Sind in einem Gemische. welches man so prüfen will, Körper vorhanden, welche mit dem salpetersauren Silber einen Niederschlag geben, so setzt man einen Ueberschuss von salpetersaurem Silber zu, filtrirt vom Niederschlage ab und erwärmt.

7. *Alkohol und concentrirte Schwefelsäure.* Man übergiesst 0,5 g ameisensaures Calcium mit 15 Tropfen Alkohol und 20 Tropfen Schwefelsäure und erwärmt. Es entsteht Ameisensäure-Aethyläther, welcher einen charakteristischen Geruch besitzt.

Verhalten der ameisensauren Salze gegen andere Reagentien.

Eisenclorid giebt mit den ameisensauren Salzen in neutraler Lösung dieselbe Reaction wie mit den essigsauren. (Siehe B 3).

Chlorbaryum und Clorcalcium geben keine Niederschläge.

Ameisensaure Salze und arsenige Säure (Siehe B 5). Keine Reaction.

Freie Ameisensäure.

Reaction A 2 gelingt nur, wenn die freie Säure concentrirt ist.

Reaction A 3 gelingt nur mit ziemlich starker Säure.

Reaction A 4. Die Ausscheidung von $(CHO^2)Ag$ tritt bei mässig verdünnter Säure erst nach 10—20 Stunden ein.

Reaction A 5 u. 6 gelingen auch mit verdünnteлen Säuren.

8 *Quecksilberoxyd.* Man setzt zu 1 cc der officinellen Ameisensäure etwa 0,5 g Quecksilberoxyd und schüttelt um. Es entsteht zuerst eine Lösung von ameisensaurem Quecksilberoxyd; erwärmt man dann, so bilden sich Krystalle von ameisen-

saurem Ouecksilberoxydul und dann scheidet sich metallisches Quecksilber aus. Bei sehr verdünnter Ameisensäure sieht man nur die Lösung des Oxydes und die Ausscheidung des Hg eintreten. Bei Gegenwart von Chlorverbindungen fällt Quecksilberchlorür als weisses Pulver.

Verhalten der freien Ameisensäure gegen andere Reagentien.

Kohlensaures Magnesium gibt kein gummiartiges Salz.

B. Essigsäure.

Formel CH^3—COOH.
Molekulargewicht 60.
Schmelzpunkt 17° C.
Siedepunkt 118° C.
Spec. Gewicht 1,055 bei 17° C.

Volumgewicht der **Essigsäure** bei + 15°.

Vol. Gew.	Proc.	Vol. Gew.	Proc.	Vol. Gew.	Proc.
0·9992	0	1·0470	35	1·0733	70
1·0067	5	1·0523	40	1·0746	75
1·0142	10	1·0571	45	1·0748	80
1·0214	15	1·0615	50	1·0739	85
1·0284	20	1·0653	55	1·0713	90
1·0350	25	1·0685	60	1·0660	95
1·0121	30	1·0712	65	1·0553	100

Anmerkung. Die Volum-Gewichte über 1,0553 entsprechen zwei Lösungen von sehr verschiedenem Gehalt. Um zu wissen, ob man eine Säure vor sich hat, deren Gehalt an $C^2H^4O^2$ das Dichtigkeitsmaximum (78 Proc.) übertrifft, braucht man nur etwas Wasser zuzusetzen. Nimmt das Vol. Gew. zu, so war die Säure stärker als 78 procentig, im entgegengesetzten Falle war sie schwächer.

Der Eisessig, die reine Essigsäure ($C^2H^4O^2$), ist farblos. besitzt einen stechenden Geruch und ätzt die Haut; ihr Dampt brennt mit blauer Flamme. Schon mit dem gleichen Theile Schwefelkohlenstoff ist der Eisessig bei 20° mischbar, in Aether, Alkohol und Chloroform ist er sehr leicht löslich.

Die Salze der Essigsäure.

Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich; in Weingeist sind sie schwerer löslich, doch bedeutend leichter als die ameisensauren Salze; in absolutem Alkohol sind sie meist sehr schwer löslich. Schwer löslich in Wasser sind nur das Quecksilberoxydulsalz und das Silbersalz.

$Na(C^2H^3O^2) + 3H^2O$ löst sich in 3,9 Th. Wasser von 6° C.
$K(C^2H^3O^2)$ löst sich in 0,4 Th. Wasser von 13°,9 C.
$Ca(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$, $Ba(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$ } leicht löslich in Wasser.
$Zn(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$ löst sich in 2,7 Th. Wasser von 15° C.
$Pb(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$ löst sich in 2,3 Th. Wasser von 15° C.
$Hg(C^2H^3O^2)^2$ löst sich in 4 Th. Wasser von 10° C.
$Hg(C^2H^3O^2)$ löst sich in 133 Th. Wasser von 15° C.
$Ag(C^2H^3O^2)$ löst sich in 97 Th. Wasser von 14° C.

Die essigsauren Alkalien können ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzt werden, bei stärkerem Erhitzen, beim Glühen, gehen sie unter Abscheidung von wenig Kohle und unter Entwicklung von Aceton in kohlensaure Salze über. In letzterer Beziehung verhalten sich die Salze der alkalischen Erden ebenso; alle anderen Salze hinterlassen Oxyde oder Metalle.

Reactionen der Salze.

1. *Quecksilberoxydulnitrat.* Die Reaction wird mit essigsaurem Calcium angestellt und verläuft wie unter A 4 beschrieben, nur findet die Reduction viel schwieriger statt.

2. *Silbernitrat.* Man löst 0,05 g des essigsauren Calcium in 1 cc Wasser, fügt 10 Tropfen Silberlösung zu und stellt bei Seite. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag von $Ag(C^2H^3O^2)$, welcher sich beim Erhitzen, nach Zusatz von 5 cc Wasser löst, ohne dass Reduction des Silbersalzes eintritt.

3. *Eisenchlorid.* Man löst 0,1 g des Salzes in 6 cc Wasser und setzt 3 Tropfen Eisenchloridlösung zu. Die Flüssigkeit wird braunroth.

a. Man erwärmt 2 cc der braunen Flüssigkeit; sie trübt sich durch Ausscheidung von basischem Salze.

b. Man versetzt 2 cc der Lösung mit Salzsäure, wodurch sie gelb wird. (Siehe Rhodanwasserstoff.)

c. Man versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss, wodurch alles Eisen als Oxyd ausgeschieden wird. (Sie Citronensäure etc.).

4. *Schwefelsäure und Alkohol.* Reaction wie A 7. Geruch nach Essigäther.

5. *Arsenige Säure.* Man mischt 0,1 g des Salzes mit gleich viel arseniger Säure und erhitzt ziemlich stark in einem engen Reagensglase. Es tritt der Geruch nach $[(CH^3)^2As]^2O$ auf. (Die entstehenden Dämpfe sind giftig!)

Verhalten der essigsauren Salze gegen andere Reagentien.

Verdünnte Schwefelsäure (A1). Es scheiden sich keine Tropfen aus, Reduction findet nicht statt.

Concentrirte Schwefelsäure (A2) erzeugt keine Gasentwickelung, bei mässigem Erwärmen.

Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keinen Niederschlag.

Quecksilberchlorid wird nicht reducirt.

Freie Essigsäure.

6. *Magnesiumcarbonat.* Man sättigt 1 cc der officinellen Essigsäure mit kohlensaurem Magnesium und filtrirt. Das Filtrat verdampft man. Es bleibt ein gummiartiges Salz zurück.

7. *Quecksilberoxydulnitrat.* Reaction B 1. Gelingt auch mit freier Säure, doch bildet sich der Niederschlag erst nach stundenlangem Stehen.

8. *Quecksilberoxyd.* Stellt man die Reaction an, wie unter A 8 angegeben, so erhält man eine klare Lösung, die beim Kochen kein Hg abscheidet.

a. Setzt man einen Ueberschuss von HgO (0,6 g) zu und erhitzt vorsichtig, so bleibt nach dem Erkalten eine weisse Salzmasse zurück, welche sich in 2 cc Wasser löst. Schüttelt man diese Lösung mit 10 cc Aether, so geht fast nichts in denselben über, wie man sich durch Abheben und Verdunstung desselben auf einem Uhrglase überzeugt.

Verhalten der freien Essigsäure gegen andere Reagentien.

Silbernitrat (B 2) giebt mit freier Säure keinen Niederschlag.

Eisenchlorid (B 3). Freie Säure und Eisenclorid erscheinen nur gelblich. Man neutralisirt die Säure für Reaction B 3 mit CO^3Ca.

C. Buttersäure.

Normale Buttersäure, Formel $CH^3—CH^2—CH^2—COOH$.
Molekulargewicht 88.
Schmelzpunkt 0° C.
Siedepunkt 163° C.
Spec. Gewicht 0,958 bei 14° C.

Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse gemischt werden kann. In concentrirten Salzlösungen ist sie schwer löslich und scheidet sich deshalb theilweise in Tropfen aus, wenn man zu ihrer wässrigen Lösung ein leicht lösliches Salz zusetzt. In Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist Buttersäure leicht löslich.

Buttersaure Salze.

Die meisten buttersauren Salze sind in Wasser ziemlich leicht löslich, ihre Krystalle besitzen häufig Fettglanz und sind biegsam und weich. Erhitzt man die Salze schnell, so scheiden sie reichlich Kohle aus.

$Ca(C^4H^7O^2)^2 + H^2O$ löst sich in 3,5 Th. Wasser von 14°. In heissem Wasser ist es weniger löslich.
$Ba(C^4H^7O^2)^2 + 4H^2O$ löst sich in 2,45 Th. Wasser.
$Ag(C^4H^7O^2)$ löst sich in 200 Th. Wasser bei 14°.
$Zn(C^4H^7O^2)^2 + H^2O$ löst sich in 10 Th. Wasser bei 16°.

Reactionen der Salze.

1. *Bleiacetat.* Man versetzt eine Lösung von 0,1 g buttersaurem Natrium in 0,5 cc Wasser mit einer Lösung von Bleizucker. Es fällt ein weisser Niederschlag, welcher beim Erwärmen zusammenschmilzt.

Ebenso wirkt Bleiessig, nur wird dann der Niederschlag beim Erwärmen weniger weich. Viel essigsaures Blei verhindert die Fällung. Eine gesättigte Lösung von buttersaurem Zink zeigt die Reaction nicht.

2. *Eisenchlorid.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von buttersaurem Zink mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung. Es entsteht ein brauner Niederschlag. Viel Eisenchlorid, ebenso essigsaure Alkalien hindern die Fällung.

3. *Quecksilberoxydulnitrat.* Reaction ähnlich wie bei B 1; Reduction erfolgt jedoch kaum, und der Niederschlag ist meist flockig. Ein Ueberschuss des Reagens hindert die Reaction.

4. *Silbernitrat.* Reaction wie B 2. Buttersaures Silber ist schwieriger löslich in kochendem Wasser als essigsaures. Niederschlag käsig oder krystallinisch.

5. *Schwefelsäure und Alkohol.* Reaction wie B 4. Geruch des Esters ananasähnlich.

6. *Verdünnte Schwefelsäure.* (Vergl. Reaction D 1). Bei Lösung des Zinksalzes in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich keine Tropfen aus.

Verhalten der buttersauren Salze gegen andere Reagentien.

Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keinen Niederschlag. (Höchst gehaltreiche Lösungen eines buttersauren Salzes können durch $CaCl^2$ gefällt werden).

Quecksilberchlorid wird nicht reducirt.

Arsenige Säure (B 5). Kakodyloxidgeruch.

D. Baldriansäure.

Isopropylessigsäure. Formel $\begin{matrix} CH^3- \\ CH^3- \end{matrix} CH-CH^2-COOH$

Molekulargewicht 102.

Siedepunkt 175° C.

Spec. Gewicht 0,934 bei 15° C.

Die Valeriansäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche bei 15° C. in 25 Th. Wasser löslich ist. Die Lösung riecht nach Baldrian. Durch leicht lösliche Salze wird die Säure aus der concentrirten Lösung in Tropfen ausgeschieden. Mit Aether und Alkohol ist die Säure mischbar, auch mit Schwefelkohlenstoff.

Baldriansaure Salze.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, schwerer das Zinksalz; sehr schwer löslich ist das Silbersalz.

$Ba(C^5H^9O^2)^2$ ist in 2 Th. Wasser von 18° löslich. 1000 Th. Weingeist lösen bei 9°,5 C. 32 Th. des Salzes.

$Ca(C^5H^9O^2)^2 + 3H^2O$ ist in Wasser leicht löslich.

$Zn(C^5H^9O^2)^2 + 2H^2O$ löst sich in etwa 60 Th. Wasser von 15° C.

$Ag(C^5H^9O^2)$ löst sich bei 20° C. in 550 Th. Wasser.

Reactionen der Salze.

1. *Verdünnte Schwefelsäure.* Zu 0,1 g eines Salzes fügt man 1 cc verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmt. Es scheiden sich Tropfen von Baldriansäure aus.
2. *Eisenchlorid.* Reaction wie bei C 2.
3. *Quecksilberoxydulnitrat.* Reaction wie bei C 3.
4. *Silbernitrat.* Reaction wie bei C 4.
5. *Schwefelsäure und Alkohol.* Reaction wie bei C 5.

Verhalten der Baldriansäure gegen andere Reagentien.

Reactionen wie bei C.

Freie Baldriansäure.

6. *Quecksilberoxyd* löst sich in reiner Baldriansäure bei 100° auf. Man giesst 1 cc Säure in ein weites Reagensglas, fügt 1 g pulverisirtes HgO zu und erwärmt unter Umschütteln, im Wasserbade eine halbe Stunde lang. Man fügt 2 cc Wasser zu und lässt erkalten, wobei die salbenartige Masse etwas fester wird. Man setzt ferner 10 cc Aether zu und schüttelt kräftig um. Die Masse löst sich unter Ausscheidung feinen hellrothen Quecksilberoxydes. Man hebt den Aether mit der Pipette ab und filtrirt ihn in ein Uhrglas. Nach dem Verdampfen bleibt eine rothe (wenn die Säure unrein war) oder weisse, zwischen den Fingern knetbare Masse zurück. Essigsäure lässt unter denselben Verhältnissen kaum einen Rückstand. Das buttersaure Salz ist in Aether leichter löslich als das essigsaure.

7. *Silbernitrat* gibt mit einer gesättigten Lösung von Baldriansäure keinen Niederschlag.

8. *Eisenchlorid* gibt einen Niederschlag, derselbe ist in Essigsäure löslich.

9. *Quecksilberoxydulnitrat.* Schwache Trübung.

10. *Magnesiumcarbonat* (Siehe B 6) gibt einen krystallinischen Rückstand.

E a. Trennung der Säuren.

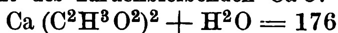
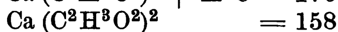
Liegen die Säuren in Gemischen mit anderen Substanzen und als Salze vor, so destillirt man das Gemisch mit sehr verdünnter Schwefelsäure (Bei Anwendung concentrirterer Säuren kann aus Zucker etc. Ameisensäure entstehen). Das Destillat enthält die flüchtigen Säuren. Sind anorganische flüchtige Säuren vorhanden, so destillirt man mit sehr verdünnter Phosphorsäure. Sind Salze der alkalischen Erden mit anorganischen Säuren vorhanden, so kocht man die Substanzen erst mit $CO^3 Na^2$ aus, filtrirt von dem Niederschlage ab und destillirt die Natronlösung mit einem Überschuss von Phosphorsäure. Sind Salze vorhanden, welche mit Schwefelsäure einen Nieder-

schlag geben, so filtrirt man denselben erst ab, um das Stossen zu vermeiden.

1. Darstellung der Säuren aus ihren Salzen.

1 g ameisensaures Calcium w. zers. v. etwa 0,9 g engl. Schwefels.
1 g essigsaures „ „ „ „ „ 0,7 g „ „
1 g baldriansaures „ „ „ „ „ 0,5 g „ „

Man destillirt 1 g essigsaures Calcium mit 1,5 g engl. Schwefelsäure und 250 g Wasser aus einem 500 cc fassenden Kolben, welchem man einen Liebig'schen Kühler angefügt hat, ab. Wenn 150 g Destillat übergegangen sind, so gibt man nochmals 150 cc Wasser in den Kolben und zieht abermals 150 cc Destillat ab. Die gemischten Destillate werden mit 3 g CO^3Ca versetzt und eingedampft. Wenn die Flüssigkeit auf etwa 10 cc concentrirt ist, filtrirt man und stellt zur freiwilligen Verdunstung bei Seite. Die anschiessenden Krystalle $Ca(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$, presst man zwischen Fliesspapier aus, trocknet sie über Schwefelsäure, zerreibt sie und trocknet sie weiter bei 100° bis zum constanten Gewichte. Etwa 0,1 g des Salzes wägt man hierauf in einem gewogenen Platin-Tiegel und verbrennt vorsichtig bei zuerst aufgelegtem, dann geöffnetem Deckel über dem Bunsenbrenner. Zuletzt glüht man 15 Minuten über dem Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Nach dem Wägen glüht man nochmals 10 Minuten stark und controlirt das Gewicht nochmals. Bleibt letzteres constant, so berechnet man das Gewicht des zurückbleibenden CaO.


$$Ca(C^2H^3O^2)^2 + H^2O = 176$$

$$Ca(C^2H^3O^2)^2 = 158$$

$$CaO = 56$$

Das wasserfreie essigsaure Calcium muss 35,44% CaO hinterlassen.

2. Trennung der Baldriansäure von der Essigsäure.

Enthalten die Gemische verschiedene der hier in Rede stehenden Säuren an Basen gebunden, so kann man sie dadurch von einander trennen, dass man die Salze fractionirt zersetzt und destillirt.

Man versetzt z. B. ein Gemisch von 3 g Baldriansäure und 3 g essigsaurem Zink zuerst mit 0,8 g (= 16 Tropfen) concentrirter englischer Schwefelsäure (von 92% Gehalt an SO^4H^2) und 450 cc Wasser und destillirt dann aus einem

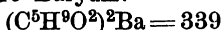
ca. 600—700 cc fassenden Kolben 300 cc ab, und hat so fast nur Baldriansäure im Destillate.

Hierauf versetzt man den Rückstand zum zweiten Male mit 0,8 g Schwefelsäure und 100 cc Wasser, destillirt ebenso viel ab und fügt nochmals 100 cc Wasser zu, welche gleichfalls abdestillirt werden.

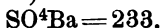
Man versetzt jetzt den Rückstand zum dritten Male mit 0,8 g SO^4H^2 und 100 cc Wasser, destillirt diese über, fügt zuletzt noch 100 cc Wasser hinzu, welche ebenfalls abdestillirt werden, und hat so in diesem 3ten Destillate fast nur Essigsäure.

Das erste von den 3 Destillaten, welches 300 cc beträgt und die Baldriansäure enthält, ebenso das zweite, welches 200 cc beträgt, werden genau mit Natriumcarbonat neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Man bringt den trocknen Rückstand des ersten Destillates in ein enges Reagensglas, versetzt mit 1,5 cc conc. SO^4H^2 und 1 cc Wasser und erwärmt unter Umschütteln; die Baldriansäure scheidet sich als klare Flüssigkeit auf dem Gemisch ab. Man fügt jetzt zu diesem ganzen Gemisch ca. 10 cc Aether hinzu, schüttelt um, lässt absetzen und hebt die Aetherschicht mit einer Pipette ab. Nach dem Filtriren durch ein mit Aether benetztes Filter und Verdunsten des Aethers, bleibt reine Baldriansäure im Schälchen zurück. Diese wird mit 3 g kohlens. Baryt und 20 cc Wasser zusammengebracht, im Wasserbade bis auf 5 g verdunstet, dann mit 20 cc 95 % Weingeist gemischt, etwas erwärmt und filtrirt. Nach dem Verdunsten hinterbleibt baldriansaures Baryum.

Eine Kleinigkeit des baldriansauren Baryums, etwa 0,2 g, werden in einem gewogenen Platintiegel so lange bei 100° getrocknet, bis das Gewicht constant bleibt. Man giebt dann in den Tiegel etwa 10 cc Wasser und 10 Tropfen conc. Schwefelsäure und dampft die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade ein. Hierauf verjagt man den Ueberschuss der Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen des mit einem Deckel versehenen Tiegels, glüht dann mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner und wägt das schwefelsaure Baryum:



$$(C^5H^9O^2)^2Ba = 339$$



$$SO^4Ba = 233.$$

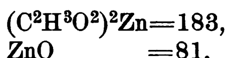
Baldriansaures Baryum hinterlässt 68,73 % schwefelsaures Baryum.

Versetzt man den trocknen Rückstand des zweiten Destillates in einem Reagensglase mit 1,5 cc SO^4H^2 und 1,5 cc H^2O und

verfährt wie oben, so setzt sich auf dem Gemisch nur wenig Baldriansäure ab. Zu dieser gibt man nach dem Erkalten 10 cc Aether und hebt sofort, ohne vorher umzuschütteln die klare Schicht ab, welche, durch ein mit Aether benetztes Filter filtrirt und verdunstet, nur wenig, aber fast reine Baldriansäure hinterlässt, mit der ebenfalls noch Reactionen angestellt werden können.

Das dritte Destillat wird mit 3 g mit etwas Wasser angeriebenem Zinkoxyd versetzt, bis auf 10 cc im Wasserbade verdunstet und filtrirt. Nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels bleibt essigsaures Zink krystallinisch zurück.

Man trocknet in einem Porcellantiegel ca. 0,2 g des Salzes bei 100° bis zum constanten Gewicht, befeuchtet mit 5 Tropfen conc. Salpetersäure, verdunstet im Wasserbade zur Trockne, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel, glüht mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner und wägt nach dem Erkalten das Zinkoxyd.



$$(C^2H^3O^2)^2Zn = 183,$$
$$ZnO = 81.$$

Essigsaures Zink hinterlässt 44,26% Zinkoxyd.

3. Essigsäure und Salzsäure trennt man, indem man die Lösung der freien Säuren mit kohlensaurem Blei sättigt, genügend eindampft und mit dem dreifachen Volumen Spiritus mischt. Das Chlorblei fällt aus.

4. Essigsäure und Salpetersäure trennt man durch Erwärmen der Säurelösung mit kohlensaurem Silberoxyd, Eintrocknen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol. Das salpetersaure Silber wird gelöst.

Man kann auch kohlensaures Blei anwenden, wo dann das salpetersaure Blei nicht vom Alkohol gelöst wird.

5. Ameisensäure, Salpetersäure und Salzsäure. Man sättigt die Süurelösung mit kohlensaurem Calcium, verdampft, trocknet bei 100°, pulverisirt und extrahirt mit absolutem Alkohol. Das ameisensaure Calcium bleibt zurück.

6. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure lassen sich auch unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze in absolut. Alkohol trennen. (Siehe Luck, Fresenius, Zeitschrift f. analytische Chemie 10, pg. 185.)

1000 Th. absol. Alkohol halten bei 30° C. zurück

0,055 ameisens. Baryum,
0,284 essigsaures Baryum,

2,61 propions. Baryum,
11,717 butters. Baryum,
wenn man das trockene Pulver der Salze bei 100° C mit Alkohol erhitzt hatte.

1000 Th. absol. Alkohol halten übrigens bei 19° C. 30,2Th. baldriansaures Baryum zurück.

Eb.

Qualitativer Nachweis der Ameisensäure, Essigsäure und Baldriansäure in Gemischen derselben.

Hat man eine verdünnte Lösung der drei Säuren in Wasser, wie man sie bei der Destillation in der unter E a angegebenen Weise erhält, so stellt man den zehnten Theil der Flüssigkeit zurück und schüttelt das Uebrige mit Magnesiumoxyd einige Zeit lang, dann filtrirt man von der ungelösten Magnesia ab. Das Filtrat verdampft man auf dem Dampfbade und setzt zu der ganz concentrirten Lösung etwas von der zurückbehaltenen Säure, bis das Salz neutral oder sehr schwach sauer reagirt. Hierauf lässt man zur Trockne eindunsten.

Ist nur Ameisensäure und Baldriansäure vorhanden, so erhält man ein völlig trocknes Pulver, ohne dass man umzurühren braucht.

Bleibt die Masse zähe und knetbar, so lange sie warm ist, so ist Essigsäure vorhanden. Siehe Reaction B 6. Kleine Mengen Essigsäure können so neben viel Ameisensäure nicht sicher erkannt werden, wohl aber grössere Mengen.

Eine Kleinigkeit des trockenen Salzes wird in wenig Wasser gelöst, und dann wird salpeters. Silber zugesetzt. (Siehe Reaction B 2.) Ist Essigsäure oder Baldriansäure vorhanden, so tritt Fällung ein. Man erhitzt jetzt zum Sieden. Ist Ameisensäure vorhanden, so wird die Flüssigkeit braun, und es scheidet sich Silber aus.

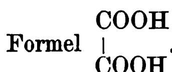
Eine andere Probe des Salzes wird (Reaction D 1) mit wenig verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es scheiden sich Tropfen aus, wenn Baldriansäure vorhanden ist. Spuren kann man nur am Geruche erkennen. Ist etwas mehr Baldriansäure vorhanden, so erhält man bei Zusatz von Eisenchlorid zur kalten Lösung der Magnesiumsalze sofort Fällung. Viel Essigsäure hindert die Reaction. Ist Essigsäure zugegen,

so erscheint die Flüssigkeit tief rothbraun. Ist keine Baldriansäure vorhanden, so überzeugt man sich durch Eisenchlorid (Reaction B 3) und durch Reaction B 5 von der An- oder Abwesenheit der Essigsäure.

Um die Essigsäure neben Baldriansäure nachzuweisen, zersetzt man das vorher getrocknete und gewogene Salzgemisch mit der nöthigen, auf ameisensaures Magnesium berechneten Menge von saurem schwefelsauren Kalium (1,6 SO^4KH auf 1 Salz) und destillirt mit sehr wenig Wasser. Das Destillat verdampft man mit Quecksilberoxyd zur Trockne (Reaction B8), wobei etwa vorhandene Ameisensäure zerstört wird und schüttelt den Rückstand mit alkoholfreiem Aether aus. Das baldriansaure Quecksilberoxyd geht dabei in Lösung, das essigsaure bleibt zurück.

2. Säuren der zweiten Gruppe.

F. Oxalsäure.



Formel COOH | COOH.

Molekulargewicht 108.

Schmelzpunkt der wasserfreien Säure 212° C.

Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) in farblosen, nadelförmigen oder säulenförmigen Krystallen, welche über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei etwas höherer auch an der Luft ihr Krystallwasser verlieren.

Löslichkeit der Oxalsäure.

Oxalsäure ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) löst sich in 11 Th. Wasser von 14°,5 C., in 2,5 Th. Alkohol, in 78 Th. Aether von 15° C.

Volumgewicht der **Oxalsäure** und Gehalt an $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ (Franz) bei 15° C.

Vol. Gew.	Proc. $C^2H^2O^4 + 2H^2O$	Vol. Gew.	Proc. $C^2H^2O^4 + 2H^2O$	Vol. Gew.	Proc. $C^2H^2O^4 + 2H^2O$
1·0032	1	1·0182	6	1·0271	10
1·0064	2	1·0204	7	1·0289	10
1·0096	3	1·0226	8	1·0309	12
1·0128	4	1·0248	9	1·0320	12·6
1·0160	5				

Die Salze der Oxalsäure.

Die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich:

$C^2O^4Na^2$ löst sich in 31 Th. Wasser von 15°,5 C.

$C^2O^4K^2$ löst sich in 3,3 Th. Wasser von 16°, C.

Die sauren Salze der Alkalien sind viel schwerer löslich:

$C^2O^4NaH+H^2O$ löst sich in 60 Th. Wasser von 15°,5 C.

$(C^2O^4H^2+C^2O^4KH)$ löst sich in 55 Th. Wasser von 13° C.

1 Th. Kleesalz des Handels löst sich in ca. 40 Th. Wasser.

Die Salze der alkalischen Erden sind sehr schwer löslich in Wasser:

$C^2O^4Sr+H^2O$ löst sich in 12000 Th. Wasser.

$C^2O^4Ba+H^2O$ „ „ „ 2590 Th. „

Das Calciumsalz ist als in Wasser unlöslich zu bezeichnen.

Die sauren Salze der alkalischen Erden sind leichter in Wasser löslich:

$(C^2O^4H)^2Ba+2H^2O$ löst sich in 392 Th. Wasser.

In Alkohol sind die oxals. Salze unlöslich. Essigsäure löst die in Wasser unlöslichen Salze gar nicht oder nur wenig, dagegen werden die letzteren Salze von Salzsäure oder Salpetersäure aufgenommen.

Reactionen der Salze.

1. *Essigsäure.* Man löst 0,5 g neutrales oxalsaures Kalium in 2 cc Wasser, setzt 10 Tropfen Essigsäure oder besser noch 6 Tropfen Eisessig hinzu. Es scheidet sich saures oxalsaures Kalium in krystallinischem Zustande aus. Salzsäure wirkt wie Essigsäure.

2. *Erhitzen.* Man erhitzt 0,05 g des neutralen Kaliumoxalates auf einem Platinbleche. Die Schmelze ist nur wenig grau gefärbt, und es tritt keine Verkohlung ein. Befeuchtet man den Rückstand nach dem Erkalten mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt Aufbrausen, da CO^3K^2 zurückbleibt.

Saure oxalsaure Salze entwickeln beim Erhitzen Dämpfe von Oxalsäure. Salze leicht reducirbarer Basen lassen Metall, andere Salze lassen Metalloxyde zurück. Oxals. Ammon ist völlig flüchtig.

3. *Concentrirte Schwefelsäure.* Man übergiesst in einem engen Reagensglase 0,2 g des oxals. Kaliums mit 40 Tropfen

concentrirter Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig über einer kleinen Flamme, bis zum Eintritte der Gasentwickelung (CO und CO^2). Das Salz löst sich zur farblosen Flüssigkeit. Das entweichende CO entzündet man, indem man die Oeffnung des Reagensglases an die Flamme hält, und weist die CO^2 in dem Gase nach.

4. *Uebermangansaures Kalium.* Man löst 0,05 g oxals. Kalium in 5 cc verdünnter Schwefelsäure, setzt 1 Tropfen einer conc. Lösung von MnO^4K zu und erwärmt. Es tritt sofort Entfärbung der Lösung ein, und CO^2 entweicht. Das Ausbleiben dieser Reaction zeigt bestimmt die Abwesenheit der Oxalsäure in einem Gemische an; sehr viele organische und anorganische Substanzen geben aber dieselbe Reaction.

5. *Chlorbaryum.* 0,02 g des oxals. Kaliums löst man in 5 cc Wasser und versetzt mit 3 Tropfen des Reagens. Es fällt das oxals. Baryum als amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

6. *Chlorcalcium.* 0,01 g des oxals. Kaliums löst man in 5 cc Wasser, erwärmt fast bis zum Sieden und setzt dann 1 Tropfen Chlorcalciumlösung zu. (Das Erhitzen ist zweckmässig, um den Niederschlag leichter absetzbar zu machen, nicht nöthig.) Man gibt dann 10 Tropfen Essigsäure hinzu, wodurch der Niederschlag nicht gelöst wird (Siehe J 4). Durch Zusatz von 2 Tropfen Salpetersäure kann der Niederschlag sofort gelöst werden. Verdünnt man den zehnten Theil der so erhaltenen Lösung mit 5 cc Wasser und neutralisirt mit Ammon, so fällt das oxals. Calcium wieder aus. Setzt man dagegen zu einer eben so weit verdünnten salpetersauren Lösung 0,5 g Weinsäure und neutralisirt dann mit Ammoniak, so bleibt das oxals. Calcium gelöst. In gleicher Weise wirkt citronensaures Ammonium etwas lösend auf das oxals. Calcium. Chlorammonium hindert die Fällung des Calciums durch Oxalsäure nicht.

7. *Kupfersulfat.* Man löst 0,06 g des oxals. Kaliums in 5 cc Wasser, erwärmt fast zum Kochen und setzt 10 Tropfen der Kupferlösung zu (einen Ueberschuss!). Es entsteht ein blauer Niederschlag, welcher in Lösungen von oxals., weinsaurem und citronensaurem Kalium löslich ist, in sehr verdünnter Salzsäure und Salpetersäure (3 Tropfen auf die 5 cc der obigen Lösung) unlöslich ist (Siehe dagegen G).

8. *Bleiacetat.* Man löst 0,01 g des oxals. Kaliums in 5 cc

Wasser und setzt 5 Tropfen Bleiacetatlösung zu. Es entsteht ein weisser Niederschlag. Man fügt zu der Hälfte des Niederschlages (nebst Flüssigkeit) 2 Tropfen Salpetersäure, wodurch er sich nicht löst; setzt man 6 Tropfen zu, so tritt Lösung ein. Die andere Hälfte des Niederschlages wäscht man sorgfältig aus, nachdem man sie auf ein sehr kleines Filter gebracht hat, und spült sie hierauf mit 5 cc Ammoniak in ein reines Reagensglas. Der Niederschlag bleibt beim Umschütteln ungelöst (Siehe dagegen J 3 u. K 4).

9. *Silbernitrat.* 0,01 g des oxals. Kaliums löst man in 5 cc Wasser und setzt 10 Tropfen Silberlösung zu. Man erhält einen weissen Niederschlag, welcher beim Kochen seine Farbe nicht ändert (Ebenso verhält sich der Niederschlag der Citronensäure). Nach Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure löst sich der Niederschlag nicht, wohl aber genügen 12 Tropfen zur Lösung derselben (Siehe K 5).

10. *Eisenoxydulsulfat.* 0,05 g oxals. Kalium löst man in 5 cc Wasser, gibt eine Lösung von 0,1 g oxydfreiem Eisenvitriol in 1 cc Wasser zu (einen Ueberschuss von SO^4Fe) und erwärmt die entstehende gelbe Lösung etwas. (Bei längerem Stehen bildet sich der Niederschlag ebenfalls.) Der Niederschlag ist leicht löslich in oxals., weinsauren und citronensauren Alkalien. Salpetersäure löst den Niederschlag gleichfalls. Kalte Salzsäure löst den Niederschlag sehr schwer; in Essigsäure ist er unlöslich.

Verhalten der oxalsauren Salze gegen einige andere Reagentien.

Calciumsulfat. Reaction wie F 12.

Eisenchlorid. Kein Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat. In verdünnter Salpetersäure, auch im Ueberschuss des Reagens unlöslicher Niederschlag.

Kalkwasser. Niederschlag.

Freie Oxalsäure.

11. *Kaliumacetat.* Man versetzt eine Lösung von 0,1 Oxalsäure in 2 cc Wasser mit 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kalium und 3 Tropfen Alkohol. Es entsteht ein Niederschlag von saurem oxals. Kalium. (Man vergleiche J 9.)

12. *Calciumsulfat.* Man löst 0,02 g der freien Oxalsäure

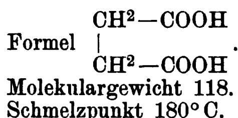
in 1 cc Wasser und setzt 1 cc Gypswasser hinzu. Es entsteht ein Niederschlag von oxals. Calcium.

13. Erhitzen. Man erhitzt 0,05 g der lufttrocknen Säure in einem trocknen Reagensglase. Die Säure schmilzt, gibt Wasser ab, sublimirt theilweise, indem sie zum Husten reizende Dämpfe liefert und zersetzt sich theilweise in CO^2 und CO. Man lässt 0,1 g der zerriebenen Säure bei 100° verwittern und wiederholt das Experiment. Die wasserfreie Säure sublimirt dann fast ohne Zersetzung.

Verhalten der freien Säure gegen einige andere Reagentien.

Concentrirte Schwefelsäure. Reaction wie F 3.
Uebermangansaures Kalium. Reaction wie F 4.
Chlorbaryum. Reaction F 5 tritt nur in concentrirter Lösung bei längerem Stehen ein.
Chlorcalcium fällt die freie Oxalsäure unvollständig, da H Cl lösend auf oxals. Calcium wirkt.
Kupfersulfat. Reaction wie F 7.
Eisenchlorid. Keinen Niederschlag.
Bleiacetat. Reaction wie F 8.
Quecksilberoxydulnitrat. Niederschlag.
Silbernitrat. Reaction wie F 9.
Kalkwasser. Niederschlag.
Eisenoxydulnitrat. Niederschlag.

G. Bernsteinsäure.



Molekulargewicht 118.
Schmelzpunkt 180° C.

Die Bernsteinsäure bildet wasserfreie, säulen- oder tafelförmige Krystalle, welche farblos und geruchlos sind und rein sauer schmecken.

Löslichkeit der Bernsteinsäure.

Bernsteinsäure löst sich in 19 Th. Wasser von 15° C., in 15 Th. absol. Alkohol von 15° C., in 84 Th. Aether von 15° C.

Reactionen der Salze.

1. Eisenchlorid. Man löst 0,05 g bernsteins. Natrium in 5 cc Wasser und setzt 3 Tropfen Eisenchloridlösung zu. Es entsteht ein gallertartiger Niederschlag von basischem Eisensalze. Der Niederschlag ist in Säuren leicht löslich. Beim Kochen färbt er sich dunkler. Weinsaure, apfelsaure, oxalsaure Salze stören die Reaction.

2. *Bleiacetat.* Man versetzt eine Lösung von 0,05 g bernsteins. Natrium in 5 cc Wasser mit 8 Tropfen Bleilösung. Der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Reagens löslich. Man setzt noch 16 Tropfen Bleilösung zu und stellt die klare Lösung unter Zusatz von 2 cc Alkohol bei Seite. Nach einiger Zeit scheidet sich das bernsteinsaure Blei wieder aus.

3. *Chlorbaryum.* a) Man löst 0,05 g bernsteinsaures Natrium in 2 cc Wasser, setzt dann 8 Tropfen Chlorbaryumlösung hinzu und erwärmt gelinde. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag von bernsteinsaurem Baryum, welches in 250 Th. Wasser löslich ist und deshalb aus verdünnteren Lösungen nicht ausfällt. Setzt man 6 Tropfen Essigsäure zu, so löst sich der obige Niederschlag.

b) Man löst 0,05 g bernsteins. Natrium in 5 cc Wasser, setzt dann ein Gemisch von 4 Tropfen Chlorbaryumlösung und 4 cc 95%igen Alkohol hinzu. Es entsteht ein Niederschlag von bernsteinsaurem Baryum, da dasselbe in Alkohol schwer löslich ist; durch Zusatz von 2 Tropfen Salpetersäure kann der Niederschlag gelöst werden. Auch Chlorammonium löst den Niederschlag beim Kochen.

Verhalten der bernsteinsauren Salze gegen einige andere Reagentien.

Kupfersulfat. Blauer Niederschlag in concentrirter Lösung des bernsteinsauren Natriums (0,1 g auf 5 cc Wasser).

Silbernitrat. Weisser Niederschlag, welcher beim Kochen weiss bleibt.

Eisenoxydulsulfat. Graugrüner Niederschlag.

Calciumsulfat. Kein Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat. Weisser Niederschlag.

Kalkwasser. Kein Niederschlag.

Chlorcalcium. Nur in sehr concentr. Lösungen Niederschlag (Bernsteins. Calcium löst sich 1 : 50). Niederschlag leicht in Chlorammonium löslich.

Freie Bernsteinsäure.

Erhitzen. Man bringt 0,1 g der Säure in ein trockenes Reagensglas und erwärmt sie vorsichtig über dem Bunsenbrenner. Schon vor dem Schmelzen verdampft die Säure etwas, bei 150° schmilzt sie und beginnt bei 235° zu sieden. Sie sublimirt hierbei und setzt sich als feines Pulver oder ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Tropfen (Anhydrid) an die Glaswandung an. Die erhitzte Säure lässt einen geringen schwarzen Rückstand. Auf dem Platinbleche verbrennt die Säure mit nicht russender Flamme.

Verhalten der Säure gegen einige andere Reagentien.

Concentrirte Schwefelsäure. Die Säure löst sich ohne Gasentwickelung.

Chlorbaryum. Kein Niederschlag.

Uebermangans. Kalium. Bei kurzem Kochen keine Reduction.

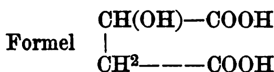
Kupfersulfat. Kein Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat. Gibt einen krystallinischen, im Überschusse des Reagens unlösl. Niederschlag.

Eisenoxydulsulfat. Kein Niederschlag.

Bleiacetat. Niederschlag.

H. Aepfelsäure.



Formel CH(OH)—COOH | CH^2———COOH

Molekulargewicht 134.

Schmelzpunkt 100° C.

Die Aepfelsäure bildet an der Luft zerfliessende, sauer schmeckende, farblose Krystallmassen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und auch löslich in Aether. Ihre wässrige Auflösung dreht die Polarisationsebene nach links. Die meisten Salze der Aepfelsäure sind in Wasser löslich.

Die Salze der Aepfelsäure.

Man löst 0,4 g der Säure in 5 cc Wasser, neutralisirt genau mit Aetznatron und verdampft.

1. Erhitzen. Etwa 0,02 g des dicken Syrups von äpfels. Natrium werden auf dem Platinbleche erhitzt. Es tritt Verkohlung ein.

2. Silbernitrat. Man löst etwa 0,1 des Syrups in 5 cc Wasser und setzt 25 Tropfen Silberlösung zu. Weisser Niederschlag, der sich beim Kochen nur langsam schwärzt.

3. Chlorcalcium. Der Rest des Syrups wird in 3 cc Wasser gelöst, und dann werden 15 cc Tropfen Chlorcalciumlösung zugegeben. Es entsteht kein Niederschlag (in sehr concentrirten Lösungen, 0,5 g auf 1 cc Wasser, kann ein Niederschlag entstehen). Man erhitzt und stellt bei Seite. So bildet sich ein Niederschlag. (Derselbe entsteht auch, wenn man der Lösung des äpfels. Calciums 2 Vol. Alkohol zusetzt). Löst man den beim Stehen der übrigen Lösung entstandenen Niederschlag durch Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure, so entsteht nach Hinzufügen von 3 cc Chlorammoniumlösung und Neutralisation mit Ammoniak beim Kochen kein Niederschlag (Weinsäure setzt bei dieser Reaction nach längerem Stehen, Oxalsäure sofort, Citronensäure nur nach sehr langem Stehen und Kochen einen Niederschlag ab). Setzt man aber 6 cc absoluten Alkohol hinzu, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich in 1 cc Essigsäure löst. Lässt man den Niederschlag ein paar Tage in der Flüssigkeit stehen, so wird er krystallinisch und löst sich dann nicht mehr in Essigsäure.

Verhalten einiger anderer Reagentien gegen die Salze der Aepfelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure. Erst nach längerer Zeit Bräunung.

Eisenchlorid. Kein Niederschlag.

Bleiacetat. Niederschlag, der in den meisten Fällen weich und klebrig ist, doch nicht so charakteristisch wie bei H 5.

Kalkwasser. Kein Niederschlag.
Gypswasser. Kein Niederschlag, auch nicht beim Kochen.
Chlorbaryum. Kein Niederschlag.
Kupfersulfat. Kein Niederschlag.
Eisenoxydulsulfat. Kein Niederschlag.
Quecksilberoxydulnitrat. Niederschlag.

Freie Aepfelsäure.

4. *Erhitzen.* Man bringt 0,1 g der Säure in ein Reagensglas und erwärmt dasselbe auf dem Dampfbade, bis die eventuell vorhandene Feuchtigkeit verdampft ist. Das Reagensglas erhitzt man dann sehr vorsichtig, indem man es in etwa 4 ctm Entfernung über die möglichst klein gestellte Gasflamme hält. Es entweichen zuerst hauptsächlich stechend riechende Dämpfe, die sich weit oben zu weissen Kryställchen verdichten, dann, bei höherer Temperatur, setzt sich ein schwerer flüchtiges Sublimat, in längeren Nadeln näher dem Boden des Reagensglases an. Giesst man in das erkaltete Glas 1 cc Wasser, so löst sich das Sublimat nur theilweise, vorzüglich das zuletzt erwähnte.

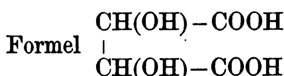
Das Sublimat besteht aus Maleinsäure und Fumarsäure. Letztere ist in Wasser schwer löslich.

5. *Bleiacetat.* Man löst 0,05 g Aepfelsäure in 2 cc Wasser und setzt 10 Tropfen Bleilösung zu. Eine Hälfte des Niederschlages bringt man auf ein Filter, wäscht sie sorgfältig mit Wasser aus und spült sie mit 5 cc Ammoniak in ein reines Reagensglas. Der Niederschlag bleibt ungelöst. Die andere Hälfte des Niederschlages, die im Reagensglas zurückblieb, kocht man. Der Niederschlag von äpfelsaurem Blei schmilzt zu einer klebrigen Masse zusammen, die beim Erkalten wieder erstarrt. Fremde Beimengungen hindern das Zusammenschmelzen und das charakteristische Zähwerden des Rückstandes in manchen Fällen.

Verhalten der freien Aepfelsäure gegen einige andere Reagentien.

Kalkwasser. Kein Niederschlag, auch nicht beim Sieden. Nach Zusatz von 2 Vol. Alkohol Fällung.
Chlorcalcium. Kein Niederschlag.
Calciumacetat. Kein Niederschlag.
Uebermangansaures Kalium. Sofort reducirt.
Chlorbaryum. Kein Niederschlag.
Kupfersulfat. Kein Niederschlag.
Silbernitrat. Kein Niederschlag.
Quecksilberoxydulnitrat. Krystallinischer Niederschlag, nur in conc. Lösungen. Im Reagens unlöslich, auch unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

J. Weinsäure.



Formel
CH(OH) – COOH
|
CH(OH) – COOH.

Molekulargewicht 133.
Schmelzpunkt 135° C.

Die gewöhnliche Weinsäure (Rechtsweinsäure) krystallisirt wasserfrei, in farblosen Prismen. Sie zerfliesst nicht an der Luft, wird nur leicht etwas feucht, wenn sie nicht ganz rein ist. Ihre Auflösung in Wasser dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Löslichkeit.

Weinsäure löst sich in 0,6 Th. Wasser von 17° C., in 36 Th. absolutem Alkohol von 17° C., in 250 Th. absolutem Aether von 17° C., in etwa 25 Th. Aether des Handels.

Volumgewicht der **Weinsäure** bei + 15° C. (Gerlach).

Vol. Gew.	Proc. $C^4H^6O^6$	Vol. Gew.	Proc. $C^4H^6O^6$	Vol. Gew.	Proc. $C^4H^4O^6$
1·0045	1	1·0969	20	1·2078	40
1·0179	4	1·1175	24	1·2317	44
1·0371	8	1·1393	28	1·2568	48
1·0565	12	1·1615	32	1·2828	52
1·0761	16	1·1840	36	1·3220	57·9

Die Salze der Weinsäure.

Die neutralen Alkalisalze der Weinsäure sind leicht löslich in Wasser.

$(C^4H^4O^6)^2K^4 + H^2O$ löst sich in 0,68 Th. Wasser von 23° C.

$(C^4H^4O^6)Na^2 + H^2O$ löst sich in 2,28 Th. Wasser von 24° C.

Von den sauren Salzen ist das Natriumsalz ebenfalls sehr leicht löslich, das Kaliumsalz dagegen löst sich sehr schwer in Wasser.

$(C^4H^4O^6)KH$ löst sich in 162,1 Th. Wasser von 22° C.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser sehr schwer löslich.

$(C^4H^4O^6)Ca + 4H^2O$ löst sich in ungefähr 1200 Th. Wasser von 17° C.

$(C^4H^4O^6)Sr + 4H^2O$ löst sich in ungefähr 150 Th. Wasser von 17° C.

Amorphes $(C^4H^4O^6)Ba + H^2O$ löst sich in ungefähr 85 Th. Wasser von 17° C.

Krystallinisches $(C^4H^4O^6)Ba + H^2O$ löst sich in ungefähr 1300 Th. Wasser von 17° C.

In Alkohol sind die Salze der Weinsäure schwer löslich. In Salzsäure und Salpetersäure sind die weinsauren Salze löslich. Einige in Wasser schwer lösliche Salze lösen sich leicht in freien Alkalien.

Reactionen der Salze.

1. Essigsäure. a) Man löst 0,1 g neutrales weinsaures Kalium in 1 cc Wasser und setzt 5 Tropfen Essigsäure hinzu. Es entsteht ein Niederschlag von saurem weinsauren Kalium. Liegt Natriumsalz vor, so löst man 0,1 g dieses weinsauren Salzes in 1 cc Wasser, fügt 5 Tropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalium hinzu und stellt dies bei Seite. Der Niederschlag entsteht bald, vorzüglich leicht, wenn man die Wand des Reagensglases mit einem Glasstabe reibt. Versetzt man vor dem Hinstellen mit dem gleichen Volumen Spiritus (95 pCt.), so entsteht der Niederschlag in viel verdünnteren Lösungen.

2. Erhitzen. Man stellt die Reaction an wie bei F 2. Es tritt Entwickelung saurer Dämpfe und ein starker Geruch nach verbranntem Zucker auf. Es bleibt eine blasige Kohle zurück.

3. Bleiacetat. Man löst 0,01 g des weinsauren Kaliums in 5 cc Wasser und setzt 5 Tropfen Bleilösung zu. Es entsteht ein weisser Niederschlag von weinsaurem Blei. Man setzt 2 Tropfen Salpetersäure zu, wodurch sich der Niederschlag löst (Siehe F 8). a) Man stellt sich nochmals einen Niederschlag aus 0,01 g weinsaurem Kalium her, wäscht ihn sorgfältig aus, durchsticht dann das Filter und spült den Niederschlag mit 5 cc Ammoniak in ein Reagensglas. Der Niederschlag löst sich. b) Von einer dritten Portion des Niederschlages giesst man die Flüssigkeit möglichst gut ab, gibt dann

1 cc Wasser, 0,05 g weinsaures Ammonium und eine Spur (an einem dünnen Glasstabe hängen bleibende Menge) Ammoniak zu und schüttelt um. Der Niederschlag löst sich in dem neutralen weinsauren Ammon.

4. *Chlorbaryum.* Man löst 0,02 g weinsaures Kalium in 5 cc Wasser und setzt 4 Tropfen des Reagens zu. Es fällt kein Niederschlag. Man stellt 30 Minuten bei Seite. Es scheidet sich das weinsaure Baryum in seiner krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Modification ab. In sehr concentrirten Lösungen entsteht durch Zusatz von Chlorbaryum ein Niederschlag von amorphem weinsauren Baryt, welcher in sofort zugesetztem Wasser löslich ist.

5. *Chlorcalcium.* Man löst 0,05 g weinsaures Kalium in 5 cc Wasser, versetzt mit 2 Tropfen Chlorcalciumlösung und stellt bei Seite. Nach 15—60 Minuten scheidet sich das weinsaure Calcium ab. Der Niederschlag ist in Kalilauge löslich. Das Salz existirt ebenfalls in einer in Wasser schwer löslichen, krystallinischen und einer amorphen, leicht löslichen Modification. a) Man löst, um das amorphe Salz zu erhalten, 0,2 g des weinsauren Kaliums in 2 cc Wasser und gibt nach und nach 20 Tropfen Chlorcalciumlösung hinzu, bis das amorphe weinsaure Calcium entstanden ist. Dasselbe löst sich nach sofortigem weiteren Zusatz von 3 cc des Reagens auf und scheidet sich in kurzer Zeit in krystallinischer Form wieder aus. Die amorphe Form des Calciumsalzes löst sich auch leichter in Essigsäure und Kalilauge oder Natronlauge.

6. *Gypswasser.* 0,05 g weinsaures Kali löst man in 1 cc Wasser, setzt 3 cc Gypswasser zu und lässt eine halbe Stunde lang stehen. Der Niederschlag von weinsaurem Kalium scheidet sich in krystallinischer Form aus (Siehe K).

7. *Kalkwasser.* Man löst 0,02 weinsaures Kalium in 200 Wasser und setzt etwa 3 cc Kalkwasser zu (bis zur alkalischen Reaction). Es entsteht sofort ein Niederschlag von weinsaurem Calcium (Unterschied von K).

8. *Silbernitrat.* 0,01 g weinsaures Kalium löst man in 2 cc Wasser und setzt 20 Tropfen Silberlösung zu. Es entsteht ein weisser Niederschlag; beim Kochen färbt sich derselbe grau (Siehe F 9 und K 5). Man versetzt mit 2 Tropfen Salpetersäure, wodurch sich der Niederschlag löst (Siehe F 9).

Der Niederschlag ist auch löslich in Ammon und in einem Ueberschuss von weinsaurem Kalium. Versetzt man eine Lösung

von 0,1 g weinsaurem Kalium mit 3 Tropfen Silberlösung, so entsteht kein Niederschlag, kocht man dann, so wird das salpetersaure Silber reducirt und das Silber scheidet sich aus.

9. Concentrirte Schwefelsäure. Stellt man die Reaction wie bei der Citronensäure (K 1) an, so schwärzt sich das Gemisch sehr schnell.

Verhalten der weinsauren Salze gegen einige andere Reagentien.

Quecksilberoxydulnitrat. Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Reagens und in Salpetersäure leicht löslich ist.

Eisenoxydulsulfat. In concentrirten Lösungen hellgelber Niederschlag.

Kupfersulfat. In concentrirter Lösung Niederschlag.

Uebermangansaures Kalium. Wird reducirt. (Siehe F 4.)

Eisenchloridlösung. Es entsteht nur in sehr concentrirten Lösungen ein Niederschlag.

Freie Weinsäure.

10. Essigsaures Kalium. 0,05 g der Säure werden in 1 cc Wasser gelöst und mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kalium versetzt. Es entsteht nach längerem Stehen ein Niederschlag von saurem weinsauren Kalium. (Siehe die Löslichkeit dieses Salzes, durch welche die Grenze der Reaction normirt ist.)

11. Concentrirte Schwefelsäure. Man erhitzt 0,1 g der Säure in einem Reagensglase mit 40 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, bis zum Eintritt der Gasentwickelung. Es tritt Bräunung ein.

Verhalten der freien Weinsäure gegen einige andere Reagentien.

Kalkwasser. Im Ueberschuss zugesetztes Reagens erzeugt einen Niederschlag.

Uebermangansaures Kalium. Wird reducirt.

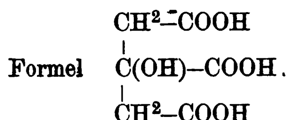
Erhitzen. Reaction wie J 2.

Bleiacetat. In concentrirter Lösung Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat. Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Reagens und in Salpetersäure leicht löslich ist.

5*

K. Citronensäure.



Molekulargewicht $C^6H^8O^7 + H^2O = 210$.

Schmelzpunkt 100°; wasserfreie Säure 153—154° C.

Die Citronensäure krystallisirt mit einem Molekül Wasser, welches sie schon über Schwefelsäure verliert, in rhombischen Prismen. Sie schmeckt angenehm sauer. Die Polarisationsebene wird durch eine Auflösung der Säure nicht gedreht.

Löslichkeit.

Citronensäure löst sich in 2 Th. Wasser von 15 C., in 1,3 Th. absolut. Alkohol v. 15° C., in 48 Th. absolut. Aether v. 15° C.

Volumgewicht der **wässrigen Citronensäurelösung** bei 15° C.

Vol. Gew.	Proc. $C^6H^8O^7, H^2O$	Vol. Gew.	Proc. $C^6H^8O^7, H^2O$	Vol. Gew.	Proc. $C^6H^8O^7, H^2O$
1·0074	2	1·1060	26	1·2204	50
1·0227	6	1·1244	30	1·2410	54
1·0392	10	1·1422	34	1·2627	58
1·0549	14	1·1612	38	1·2849	62
1·0718	18	1·1814	42	1·3071	66
1·0889	22	1·1998	46	1·3076	gesättigt 66·1

Die Salze der Citronensäure.

Die neutralen citronensauren Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz ist zerfliesslich. In Alkohol sind die neutralen Salze schwer löslich. Die sauren Salze der Citronensäure sind in Wasser leicht löslich, auch in Alkohol nicht schwer löslich. Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind in Wasser löslicher als die weinsauren und oxalsauren, übrigens auch ziemlich schwer löslich.

Reactionen der citronensauren Salze.

1. *Concentrirte Schwefelsäure.* 0,2 g citronens. Natrium werden in 40 Tropfen Schwefelsäure gegeben und bis zum Eintritte der Gasentwickelung (CO u. CO^2) erwärmt. Die Flüssigkeit bleibt fast farblos. Erhitzt man stärker, so wird die Flüssigkeit gelb.

2. *Chlorbaryum.* Reaction ähnlich wie bei J3; der Niederschlag wird jedoch schwieriger krystallinisch.

3. *Chlorcalcium.* Man löst 0,02 g citronensaures Natrium in 5 cc Wasser und versetzt mit 2 Tropfen Chlorcalciumlösung. Es entsteht erst nach stundenlangem Stehen ein krystallinischer Niederschlag. Wenn man 5 Minuten lang kocht, so entsteht der Niederschlag ebenfalls. In Natronlauge ist der Niederschlag unlöslich (Siehe J4). In Essigsäure löst sich der Niederschlag. In Chlorammonium löst sich der Niederschlag schwierig. Ist die Lösung, in welcher die Fällung entsteht, etwas alkalisch, so scheidet sich der citronensaure Kalk amorph aus und ist dann in Chlorammonium sowie Essigsäure leicht löslich.

4. *Bleiacetat.* Man löst 0,02 g des citronens. Natriums in 10 cc Wasser und versetzt mit 12 Tropfen Bleilösung. Der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wird in 2 Theile getheilt. Zu dem einen Theil wird nach sorgfältigem Auswaschen Ammon, zu dem anderen Theil weinsaures Ammon und eine Spur Ammon gegeben (Siehe Reaction J3). In beiden Fällen tritt Lösung des citronensauren Bleies ein.

5. *Silberacetat.* Man löst 0,01 g citronens. Natrium in 5 cc. Wasser und versetzt mit 20 Tropfen Silberlösung. Der entstehende Niederschlag löst sich in 1 Tropfen Salpetersäure und färbt sich beim Kochen nicht grau (Siehe J u. H).

Verhalten der citronensauren Salze gegen einige andere Reagentien.

Erhitzen. Die Salze hinterlassen reichlich poröse Kohle.

Eisenoxydulsulfat. Kein Niederschlag.

Calciumsulfat. Erzeugt weder in heisser noch in kalter Lösung einen Niederschlag.

Kalkwasser. Reaction wie K 8.

Eisenchlorid. Kein Niederschlag.

Kupfersulfat. Kein Niederschlag.

Quecksilberoxydul. Niederschlag.

Freie Säure.

6. *Erhitzen.* Man bringt 0,2 g der trockenen Säure in ein Reagensglas und erhitzt sehr vorsichtig wie bei H angegeben. Es tritt zuerst Schmelzen der Säure zu einer klaren Flüssigkeit ein (100° C.); erhitzt man dann vorsichtig weiter, bis die Flüssigkeit gelb wird und sich ölige Tropfen an die Wände ansetzen, löst dann in 2 cc Wasser und setzt 1 Tropfen Eisenchlorid zu, so erhält man eine rothbraune Flüssigkeit. Erhitzt man die Citronensäure stärker, so entweichen stechend riechende Dämpfe, und es verdichten sich dieselben theilweise zu öligen Tropfen, welche an der Wand des Reagensglases hinablaufen. Schliesslich bleibt ein brauner Rest im Glase zurück.

7. *Calciumacetat.* Dieses Reagens gibt beim Erwärmen einen Niederschlag mit der freien Citronensäure. Leichter entsteht der Niederschlag nach Zusatz von 1—2 Vol. Alkohol. Aehnlich verhält sich freie Weinsäure. Oxalsäure fällt sofort mit essigsaurem Kalk. Bernsteinsaures Calcium ist relativ leicht löslich in Essigsäure, und es entsteht deshalb keine Fällung beim Versetzen der freien Säure mit essigsaurem Calcium. Aepfelsäure gibt mit essigsaurem Calcium direct keinen Niederschlag, weder in der Wärme noch in der Kälte; das äpfelsaure Calcium fällt aber aus, wenn man 1—2 Vol. Alkohol zu der wässrigen Lösung hinzufügt.

8. *Kalkwasser.* Man löst 0,02 g Citronensäure in 1 cc Wasser und setzt 3—4 cc Kalkwasser zu (bis zur alkalischen Reaction). Es entsteht kein Niederschlag. Erhitzt man, so fällt citronens. Calcium, welches sich beim Erkalten wieder löst. Weinsäure gab, wie wir sahen, direct einen Niederschlag mit einem Ueberschuss von Kalkwasser. Aepfelsäure gibt auch beim Sieden keinen Niederschlag. Oxalsäure gibt sofort einen Niederschlag.

Verhalten der freien Säure gegen einige andere Reagentien.

Concentrirte Schwefelsäure. Reaction wie K1.
Chlorbaryum. Keine Fällung.
Chlorcalcium. Kein Niederschlag.
Calciumsulfat. Kein Niederschlag.
Bleiacetat. Niederschlag wie K4.
Silberacetat. Kein Niederschlag.
Kupfersulfat. Kein Niederschlag.
Uebermangansaures Kalium. Reduction.

(Siehe Tabellen **La** Seite 72 und 73.)

Lb.
Isolirung der Säuren der 2. Gruppe.

1. Darstellung der reinen Säuren aus unlöslichen Metallsalzen.

Man kocht 3 g der unlöslichen, fein gepulverten Salze mit 5 g kohlensaurem Kalium und 50 g destillirtem Wasser eine halbe Stunde lang, unter Ersatz des verdampfenden Wassers; dann filtrirt man die Lösung vom Rückstande ab und wäscht den letzteren mit 50 g heissem Wasser nach. Die Lösung wird genau mit Essigsäure neutralisirt und so weit abgedampft, bis eben eine Abscheidung von Salzen eintritt, welche man dann durch Zusatz von wenig Wasser wieder löst. Die neutrale Lösung fällt man hierauf in einem Becherglase, welches im Dampfbade steht, mit essigsaurem Blei genau aus und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden lang absetzen. Den Niederschlag wäscht man gut aus und vertheilt ihn in einem Becherglase in 100 cc Wasser. Man erhitzt die Flüssigkeit im Dampfbade und leitet eine Stunde lang Schwefelwasserstoff ein. Vom entstandenen Schwefelblei filtrirt man ab, leitet in das heisse Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff, filtrirt nöthigenfalls nochmals und verdampft zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit etwa 50procentigem Weingeiste auf und verdampft die filtrirte Lösung wiederum. Man behält so die Säuren rein zurück.

Sind in der Mischung zugleich anorganische Säuren vorhanden, so erhält man bei dieser Methode nur Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Spuren von Sulfocyanwasserstoff (aus Blausäure und Eisenblausäure) und Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in den Rückstand. Diese können nach besonderen Methoden von den organischen Säuren getrennt werden, von denen nur das auf Schwefelsäure und Borsäure Bezügliche hier gesagt sein mag. Ist Chromsäure vorhanden, so geht Chromoxyd in Lösung. Man säuert dann mit der genügenden Menge Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether die organischen Säuren aus. Nur Bernsteinsäure geht schwer in den Aether über.

2. Entfernung der Schwefelsäure.

Man säuert die nach Auskochen mit kohlensaurem Kalium erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure an und fällt mit sal-

La, 1. Tabelle über die hauptsächlichsten Reactionen der neutralen Salze der Alkalien.

Reagentien	F. Oxalsäure	G. Bernsteinsäure	H. Aepfelsäure	J. Weinsäure	K. Citronensäure
1. **Concentrirte Schwefelsäure**	Farblose Lösung, Entwickelung von CO^2 u. CO	Farblose Lösung, keine Gasentw.	Bei längerem Erhitzen Bräunung ohne Gasentw.	Sofortige Bräunung, Gasentw.	Bei gel. Erhitzen farbl. Lösung und Gasentw.
2. **Übermang. Kalium**	sofort entfärbt	**nicht entfärbt**	sofort entfärbt	sofort entfärbt	sofort entfärbt
3. **Chlorcalcium**	**Niederschlag**	nur in **sehr** conc. Lös. Niederschl.	—	**Niederschlag**	—
Niederschlag in verdünnter Essigsäure	**unlöslich**	—	—	Bei sofort. Zusatze v. Essigsäure lösl.	—
Kochen der Lösung	—	nur in **sehr** conc. Lös. Niederschl.	—	—	**Niederschlag**
kohlensäurefreie Natronlauge	**unlöslich**	—	—	**leicht löslich**	**unlöslich**
4. **Calciumsulfat**	Niederschlag	—	—	Nach längerem Stehen Niederschl.	—
5. **Chlorbaryum**	Niederschlag	krystallinischer Niederschlag	—	Niederschl. amorph-, später krystallinisch	Niederschl. amorph., später krystallinisch
6. **Silbernitrat**	Niederschl.	Niederschl.	Niederschl.	Niederschl.	Niederschl.
Beim Kochen	weiss bleibend	weiss bleibend	wird langsam grau	**grau werdend**	**weiss bleibend**
7. **Eisenchlorid**	—	**Niederschlag**	—	—	—
8. **Bleiacetat**	Niederschl.	Niederschl.	**Niederschlag** (kleb. Masse)	Niederschl.	Niederschl.
In Ammoniak	**unlöslich**	unlöslich	kaum lösl.	**löslich**	löslich
9. **Kupfersulfat**	Niederschl. in verdünnter NO^3H schwerer löslich	Niederschl. in verdünnter NO^3H leicht löslich	—	—	—
10. **Schwefels. Eisenoxydul**	Gelber Niederschl.	Graugrün. Niederschl.	—	weisslicher Niederschl.	—

La, 2. Reactionen der freien Säuren.

Reagentien	F. Oxalsäure	G. Bernsteinsäure	H. Aepfelsäure	J. Weinsäure	K. Citronensäure
1. Erhitzen	Wasserfr. Säure sublimirt fast ohne Zers. Die Dämpfe reizen zum Husten. Sublimat leicht in Wasser lösl.	Die Säure schmilzt, siedet und sublimirt. Sublimat leicht in Wasser löslich	Die Säure entwickelt stechend riechende Dämpfe; entstehend. Sublimat theilweise in Wasser schwer lösl.	Die Säure schmilzt und verkohlt, indem sie einen Geruch nach verbranntem Zucker ausstösst	Die Säure schmilzt, liefert ein tropfenförmiges Destillat und verkohlt theilweise
2. Concentrirte Schwefelsäure	Farblose Lösung. Gasentwickelung	Farblose Lösung. Keine Gasentwickelung	Bräunung und Gasentwickelung	Bräunung und Gasentwickelung	Farblose Lösung. Gasentwickel.
3. Übermangansaures Kalium	Reduction	—	Reduction	Reduction	Reduction
4. Essigsaures Kalium	In sehr concentrirten Lösungen Niederschlag	—	—	Niederschlag	—
5. Gypswasser	Niederschlag	—	—	—	—
6. Essigsaures Calcium	Niederschlag in kalter Lösung	—	—	Niederschlag beim Erwärmen	Niederschlag beim Erwärmen
7. Kalkwasser	Niederschlag	—	—	Niederschlag in kalter Lösung	Niederschlag nur beim Erwärmen
8. Salpetersaures Quecksilberoxydul	Niederschlag, im Reagens und in Salpetersäure unlöslich	Niederschlag, im Überschuss des Reagens und in Salpetersäure unlöslich	Niederschlag, krystallin., langsam und nur in conc. Lös. entstehend. Im Überschuss des Reag. u. d. NO^3H unl.	Niederschlag, im Reagens und in Salpetersäure leicht löslich	Niederschlag, im Reagens und in Salpetersäure leicht löslich

petersaurem Baryum die Schwefelsäure aus. Man neutralisirt dann wieder mit CO^3Na^2 und behandelt weiter wie oben angegeben.

3. Trennung der Weinsäure von der Borsäure.

Borsäure stört die Reactionen der Weinsäure sehr, da ihre Salze mit den weinsauren Salzen Verbindungen bilden, in welchen die Weinsäure nicht direct nachzuweisen ist. Man fällt dann die Weinsäure am besten als saures weins. Kalium, indem man vor der Fällung Fluorkalium zusetzt, welches die Borsäure in Fluorborkalium überführt; dieses hindert die Reaction nicht.

4. Trennung der Oxalsäure von der Weinsäure.

Man neutralisirt die Säuren mit Aetznatron, fällt mit Chlorcalcium und behandelt mit Natronlauge, welche das weinsaure Calcium löst.

5. Citronensäure neben Oxalsäure und Weinsäure.

Man neutralisirt mit Aetznatron, fällt Oxalsäure und Weinsäure mit Chlorcalcium, filtrirt ab und erhitzt das Filtrat, wodurch Citronensäure ausfällt.

6. Aepfelsäure neben Oxalsäure und Weinsäure.

Man sättigt mit Aetznatron, erhitzt auf etwa 90° und fällt mit Chlorcalcium, lässt eine Stunde lang im Dampfbade stehen und dann erkalten. Man filtrirt vom Niederschlage ab und fällt den äpfelsauren Kalk aus dem Filtrate durch 2 Vol. Alkohol aus.

7. Aepfelsäure neben Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure.

Man neutralisirt mit Ammon, verdampft die Salzlösung fast zur Trockne, neutralisirt nochmals mit einem Tropfen Ammon und mischt die ganz concentrirte Lösung unter Umrühren mit dem 10fachen Volumen an absolutem Alkohol. In der Lösung befindet sich das äpfelsaure Ammonium.

8. Bernsteinsäure neben Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure.

Man neutralisirt mit Aetznatron und versetzt die concentrirte Lösung mit dem 5fachen Volumen an absolutem Alkohol. Man lässt ein paar Stunden stehen und filtrirt dann ab. Die Flüssigkeit enthält nur das bernsteinsaure Natrium.

I. c. Qualitativer Nachweis von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure nebeneinander.

Die durch Auskochen der Substanz mit K^2CO^3 erhaltene, mit Essigsäure neutralisirte Lösung (siehe I b) oder ein Gemisch der neutralen Natrium- oder Kaliumsalze der Säuren wird in der Kälte mit Chlorcalcium versetzt und tüchtig mit einem Glasstabe umgerührt. Tritt ein Niederschlag auf, so gibt man Chlorcalciumlösung bis zur völligen Ausfällung zu und lässt eine Viertelstunde lang absetzen.

Der Niederschlag (A) besteht aus weinsaurem und oxalsaurem Calcium. Die Flüssigkeit (B) enthält noch die übrigen Säuren. Der Niederschlag A wird abfiltrirt, sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen, um das $CaCl^2$ zu entfernen und das Filter dann über einem kleinen Becherglase durchstochen. Man spült den Niederschlag mit wenig concentrirter Kalilauge in das Becherglas (auf den Niederschlag aus 0,5 weinsaurem Kali braucht man 0,8 g Kaliumhydroxyd und 5 cc Wasser) und filtrirt, wenn ein Rückstand bleibt, von demselben ab.

Es geht weinsaures Calcium in Lösung, welches man durch genaue Neutralisation des Filtrates mit Essigsäure ausfällt.

Der Rückstand ist oxalsaures Calcium (oder $CaCO^3$, was mit $C^2H^4O^2$ zu prüfen ist).

Das Filtrat B, welches also noch Citronensäure und Aepfelsäure enthält, wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, noch mit einigen Tropfen Chlorcalcium versetzt und 10—20 Minuten lang gekocht. Wenn auf weiteren Zusatz von $CaCl^2$ nichts mehr fällt, so wird heiss filtrirt.

Der Niederschlag ist citronensaures Calcium.

Zu der von dem citronensauren Calcium abfiltrirten Flüssigkeit setzt man das Doppelte des Volumens derselben Spiritus von 95 pCt. und lässt ein paar Stunden lang stehen.

Es scheidet sich das äpfelsaure Calcium ab.

Zur näheren Charakterisirung der Niederschläge kann man dieselben trocknen und eine Kalkbestimmung mit denselben ausführen. Will man das letztere nicht, so stellt man noch folgende Reactionen mit denselben an.

Oxalsaures Calcium. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser aus und trocknet, indem man das Filter auf Fliesspapier ausbreitet, den ganzen Niederschlag oberflächlich ab. Eine kleine Probe trocknet man vollständig aus und erhitzt sie auf dem Platinbleche. Die Masse verwandelt sich in farbloses kohlensaures Calcium. Den Rest des Niederschlages bringt man in ein Reagensglas, schüttelt ihn mit 1 cc Wasser auf und fügt möglichst wenig Salpetersäure (1—3 Tropfen) zu, bis der Niederschlag gelöst ist. Man fällt dann die Oxalsäure wieder durch etwas Bleilösung (10—30 Tropfen) aus und stellt mit dem Niederschlag die Reaction F 8 vollständig an.

Weinsaures Calcium. Eine Kleinigkeit des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags wird im trockenen Reagensglase erhitzt. Es bleibt ein kohliger Rückstand und es tritt der Geruch nach verbranntem Zucker auf. Das übrige weinsaure Calcium wird mit wenig Wasser und kohlensaurem Natrium ausgekocht. Das weinsaure Natrium wird dann abfiltrirt und nach der Neutralisation durch Essigsäure zu den unter J beschriebenen Reactionen benutzt.

Citronensaures Calcium. Eine Kleinigkeit des ausgewaschenen Niederschlages wird mit etwas Kalilauge übergossen, worin er sich nicht lösen darf. Den Rest des Salzes löst man in möglichst wenig (1—3 Tropfen) Salpetersäure und (1—2 cc) Wasser und fällt mit essigsaurem Blei. Mit dem Niederschlag führt man die unter K 4 beschriebenen Reactionen aus.

Aepfelsaures Calcium. Man gibt das äpfelsaure Salz in wenig (etwa 2cc) Wasser und löst dasselbe durch Zusatz von möglichst wenig (1 Tropfen) Salpetersäure. Man macht dann durch Zusatz von ganz wenig (1 Tropfen) Ammon äusserst schwach alkalisch und fällt durch essigsaures Blei. Den Niederschlag bringt man auf ein kleines Filter, wäscht mit einem Gemische von 1 Th. Spiritus und 1 Th. Wasser gut aus und spült ihn mit 2 cc Wasser in das Reagensglas zurück. Man erhitzt ganz schwach, so dass sich der Niederschlag etwas zusammenballt und giesst das Wasser nach dem Erkalten vom Niederschlage ab. Man

setzt dann 1 cc frisches Wasser zu und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag nimmt dann die unter Reaction H 5 beschriebene Consistenz an.

3. Säuren der aromatischen Gruppe.

M. Benzoësäure.

Formel C^6H^5–COOH.
Molekulargewicht 122.
Schmelzpunkt 121° C.
Siedepunkt 249° C.

Die sublimirte Säure bildet meist lockere Nadeln oder dünne Blättchen, die, wenn die Säure nicht ganz rein ist, häufig nach Benzoë riechen. Aus Weingeist krystallisirt die Säure in sechsseitigen Säulen.

Löslichkeit der freien Säure.

Benzoësäure löst sich in 500 Th. Wasser von 15° C., in 15 Th. Wasser von 100° C., in 2 Th. absolut. Alkohol von 15° C., in 3,2 Th. reinem Alkohol von 15° C., in 15 Th. Schwefelkohlenstoff von 30° C.

Die Salze der Benzoësäure.

Die benzoësauren Salze sind meist krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Einige sind in schwächerem Alkohol löslich. Benzoesaures Calcium ist in 37,5 Th. Wasser von 5° C. löslich.

Reactionen der Salze.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Man übergiesst 0,05 benzoesaures Kalium mit 10 Tropfen Schwefelsäure und erwärmt. Es tritt Lösung ein. Beim Erkalten scheidet sich die Benzoesäure aus und wird bei weiterem Zusatze von 5 cc kaltem Wasser nicht gelöst. Kocht man die Lösung, und hält man dann Lackmuspapier in die Dämpfe, so wird dasselbe geröthet, weil die Säure mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Man kann mit der Lösung sogleich die Reaction M 3 anstellen.

2. Erhitzen. Man erhitzt 0,05 des benzoesauren Kaliums langsam über kleiner Flamme in einem engen Reagensglase.

Das Salz schmilzt, gibt etwas Benzoesäure aus und dann ölige Tropfen, die hauptsächlich aus Benzol bestehen und dessen charakteristischen Geruch besitzen.

3. Uebermangansaures Kalium. Man versetzt 0,05 g des benzoesauren Kaliums mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure und einem Tropfen einer gesättigten Lösung von übermangans. Kalium und stellt 10 Min. bei Seite. Es tritt keine Entfärbung ein; ebensowenig erfolgt bei einmaligem Aufkochen Entfärbung. Es entwickelt sich kein Geruch nach Bittermandelöl.

4. Bleiacetat. Man fällt eine Lösung von 0,05 g benzoes. Kalium in 5 cc Wasser mit 10 Tropfen Bleilösung. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Reagens etwas löslich und scheidet sich nach längerem Stehen vollkommen aus. Ammoniak löst den ausgewaschenen Niederschlag nicht. Essigsaures Ammonium (6 Tropfen Ammoniak mit Essigsäure gesättigt) löst den Niederschlag leicht, ebenso löst ihn Essigsäure (10 Tropfen). Salpetersäure löst den Niederschlag, scheidet aber selbstverständlich Benzoesäure aus.

5. Eisenchlorid. Niederschlag wie bei Reaction M 13.

6. Silbernitrat. Man löst 0,05 g des benzoesauren Kaliums in 5 cc Wasser und versetzt mit 20 Tropfen Silberlösung. Der weisse Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch aus.

7. Quecksilberoxydulnitrat. Krystallinischer Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Reagens löst.

8. Kupfersulfat. Man löst 0,05 des benzoesauren Kaliums in 5 cc Wasser und fügt 5 Tropfen des Reagens hinzu. Beim Umschütteln entsteht ein krystallinischer hellblauer Niederschlag.

9. Chlorbaryum und Chlorcalcium. Beide geben keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Weingeist.

Freie Benzoësäure.

10. Erhitzen. 0,05 g der freien Säure werden in einem Reagensglase über ganz kleiner Flamme erhitzt. Die Säure verdampft schon unterhalb des Schmelzpunktes, siedet, setzt sich als krystallinische Masse ab und scheidet keine Kohle aus. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt die Säure mit russender Flamme.

11. Natriumamalgam. Man kocht 0,02 g der freien Säure mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 20 Tropfen

Wasser. Man lässt die Lösung erkalten und fügt 2 g Natriumamalgam (0,2 Na werden in ein kleines Schälchen unter Paraffin auf das Dampfbad gebracht, und dann werden 2 g Quecksilber zugegossen) hinzu. Nach Beendigung der Gasentwickelung kocht man einmal auf, bis alles Gas ausgetrieben und lässt erkalten. Die Flüssigkeit zeigt den Geruch nach Bittermandelöl.

12. Kupfersulfat. In einer gesättigten Lösung der freien Säure entsteht durch schwefelsaures Kupfer ein schwacher Niederschlag.

13. Eisenchlorid. Zu 5 cc einer gesättigten Lösung der Benzoesäure setzt man 5 Tropfen Eisenchloridlösung. Es entsteht ein hellbrauner Niederschlag.

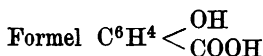
14. Quecksilberoxydulnitrat. Niederschlag wie M 7.

15. Silbernitrat. Kein Niederschlag.

16. Concentrirte Schwefelsäure. Die Säure löst sich bei gelinder Erwärmung ohne Färbung und Gasentwicklung und kann durch Eingiessen in Wassser wieder unverändert erhalten werden (Siehe N 2).

N. Salicylsäure.

Orthooxybenzoesäure.


Formel $C^6H^4 < {OH \atop COOH}$

Molekulargewicht 138.

Schmelzpunkt 155—156° C.

Weisse, nadelförmige Krystalle oder lockeres weisses Pulver von süsslichem Geschmack.

Löslichkeit der freien Säure.

Salicylsäure löst sich in 538 Th. Wasser von 15° C., in 20 Th. Wasser von 100° C., in 2 Th. Aether von 15° C., in 2 Th. absolutem Alkohol von 15° C.

In manchen Salzlösungen (essigs. Natrium) ist die Salicylsäure viel leichter löslich als in Wasser.

Die Salze der Salicylsäure.

Die einbasischen salicyls. Salze $\left(C^6H^4 < {COOMe \atop OH}\right)$ sind meist leicht in Wasser löslich; diejenigen, in welchen auch der

Wasserstoff der Hydroxylgruppe ersetzt ist, sind meist in Wasser schwer löslich.

Reactionen der Salze.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Man versetzt eine Lösung von 0,05 g salicyls. Natrium in 5 g Wasser mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich die Salicylsäure ausscheidet.

2. Concentrirte Schwefelsäure. Man setzt zu 25 Tropfen Schwefelsäure 0,1 g des salicyls. Natriums und erhitzt. Das Salz löst sich ohne Gasentwickelung zur farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit.

3. Erhitzen. Man verfährt wie bei M 2. Es tritt Phenol in Tropfen auf und ist leicht an seinem charakteristischen Geruch zu erkennen.

4. Eisenchlorid. Ein Tropfen einer Lösung von 0,05 g salicyls. Natrium in 5 cc Wasser wird mit 10 cc Wasser verdünnt und dazu 1 Tropfen Eisenchlorid gegeben. Es tritt Violettfärbung ein (Essigs. Natrium hindert die Reaction).

5. Bromwasser. 5 Tropfen einer gleichen Lösung verdünnt man mit 5 cc Wasser und versetzt mit einigen Tropfen Bromwasser. Es entsteht ein in Essigsäure löslicher, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

6. Uebermangansaures Kalium. Führt man die Reaction wie M 3 aus, so tritt Reduction des übermangans. Kaliums ein.

7. Schwefelsäure und Methylalkohol. Führt man die Reaction aus, wie unter A 7 angegeben, so bildet sich der höchst eigenthümlich riechende Salicylsäureester.

8. Natriumamalgam. Reaction wie bei M 11.

9. Kupfersulfat. Man löst 0,05 g des salicyls. Natriums in 5 cc Wasser, fügt 15 Tropfen des Reagens hinzu und erwärmt. Es tritt Grünfärbung der Lösung ein. Nach dem Erkalten versetzt man mit einem Tropfen Ammoniak. Es entsteht ein grüner Niederschlag, welcher sich bei weiterem Zusatz von 5 Tropfen Ammoniak löst. (In sehr concentrirten Lösungen des salicyls. Natr. entsteht durch das Reagens ein grüner Niederschlag ohne Ammon-Zusatz).

10. Bleiacetat. Man löst 0,05 g salicyls. Natr. in 5 cc Wasser und setzt 10 Tropfen Bleilösung zu. Es entsteht ein schwacher Niederschlag. Setzt man dann 1 Tropfen Ammoniak zu, so entsteht ein sehr starker Niederschlag.

11. Silbernitrat. Niederschlag.

12. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keinen Niederschlag.

Freie Salicylsäure.

13. Erhitzen. Die Säure verbrennt auf dem Platinbleche mit russender Flamme. Man erhitzt 0,05 g der Säure in einem Reagensglase, über einer sehr kleinen Flamme. Die Säure sublimirt fast unzersetzt, und es entsteht nur wenig Phenol, welches sich durch den Geruch zu erkennen gibt.

Die Reactionen 2, 4, 5, 6, 7 gelingen auch mit der freien Säure.

Salpetersaures Silber gibt keinen Niederschlag mit der gesättigten Lösung der freien Säure.

O. Abscheidung der Säuren.

Kocht man Gemenge von anorganischen Stoffen und Salzen der beiden Säuren mit CO^3K^2, wie unter Lb angegeben, aus, so lassen sich die Säuren leicht aus den entstandenen Kaliumsalzen isoliren, wenn man letztere mit einem Ueberschuss von SO^4H^2 zersetzt. Sind die Säuren in so geringen Mengen vorhanden, dass sie bei der Zersetzung der Salze durch SO^4H^2 nicht in fester Form auftreten, so lassen sie sich leicht durch Aether ausschütteln. Beide Säuren sind durch $CaCl^2$ nicht fällbar und auch auf Grund dieses Verhaltens leicht von den Fruchtsäuren zu trennen. Bei der Destillation, welche zur Isolirung der Säuren der I. Gruppe ausgeführt wird, können auch die beiden in Rede stehenden Säuren in geringer Menge mit übergehen.

4. Säuren der Cyangruppe.

P. Blausäure.
(Cyanwasserstoff.)

Formel CNH.

Molekulargewicht 27.

Die Blausäure ist im wasserfreien Zustande eine bei —15°C. erstarrende, farblose Flüssigkeit, welche bei + 27° C. siedet.

Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse und kann aus wässriger Lösung leicht durch Aether

ausgeschüttelt werden. Die wässrige Lösung reagirt kaum sauer. Das Bittermandelwasser der Pharmacopoea Germanica enthält $^1/_{1000}$ Blausäure.

Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle, des Quecksilbers und der Metalle der alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser, die Cyanüre der übrigen Metalle sind unlöslich. In absolutem Alkohol ist das Cyankalium und das Cyanquecksilber fast unlöslich.

Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle sind feuerbeständig, alle anderen Cyanüre zersetzen sich beim Glühen. Die löslichen Cyanmetalle reagiren meist alkalisch. Alle Cyanüre (ausser Cyansilber und Cyanquecksilber, welche durch verdünnte HCl zersetzt werden können) geben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ihre Blausäure ab. Bei der unter E, Cap. IV angegebenen Methode zur Isolirung der flüchtigen Säuren findet man deshalb die Blausäure ebenfalls im Destillate. Kohlensaures Natrium führt die unlöslichen Cyanmetalle in Metallcarbonate und in Cyannatrium über. Beim Kochen mit Lösungen von Aetzalkalien oder concentrirten Mineralsäuren wird die Blausäure mehr oder weniger schnell zersetzt.

Darstellung.

Man stellt sich eine wässrige Blausäurelösung mittelst einer der drei folgenden Methoden dar.

a. Man zerreibt 10 g frische Kirschlorbeerblätter, die man mit der Scheere zerschnitten hat, oder 10 g zerstossene bittere Mandeln mit 100 cc Wasser und destillirt aus einem Kölbchen etwa 20 cc Flüssigkeit ab.

b. Man destillirt von einem Gemische, welches aus 1 g Cyankalium, 2 g doppeltkohlensaurem Natrium und 80 g Wasser besteht, aus einem Kölbchen 20 cc ab. Diese Darstellungsweise der Blausäure beruht darauf, dass die Kohlensäure die Cyanwasserstoffsäure aus ihren Verbindungen mit Alkalien austreibt ($CO^3NaH + KCN = CO^3NaK + HCN$).

Aus dem Ferrocyankalium wird durch CO^3NaH keine Blausäure entwickelt; man kann deshalb durch diese Reaction einfache Cyanide neben den Ferrocyanverbindungen nachweisen.

c. Man destillirt von einem Gemische, welches aus 1 g Blutlaugensalz, 5 Tropfen concentr. Schwefelsäure und 80 g Wasser besteht, 20 cc Flüssigkeit ab (Siehe hierzu Reaction Q. 2).

Mit dieser verdünnten Blausäure stellt man die folgenden Reactionen an.

Reactionen der Blausäure.

1. Guajakholz-Tinctur und Kupfersulfat. Man gibt 2 cc der Blausäure und 20 cc Wasser in ein Kölbchen, stellt lose auf dasselbe einen Kork, in welchen man ein zusammengeknicktes Streifchen Filtrirpapier — Fig. 4 — (welches man in der sogleich zu beschreibenden Weise präparirte) in einen Einschnitt eingeklemmt hat. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Es tritt Bläuung des Papierstreifens ein. Das Filtrirpapierstreifchen tränkt man zuerst mit einer Lösung von Kupfervitriol (1 : 2000), lässt es trocken werden und befeuchtet es dann mit frischer Guajakholztinctur. Nach dem abermaligen Trocknen wendet man das Reagenspapier an. Diese Reaction gibt nur exacten Aufschluss über die Abwesenheit der Blausäure, da sie auch durch Cl, Br, O^3, NH^3 etc. hervorgebracht wird.



Fig. 4.

2. Eisenoxydul, Eisenoxyd und Natronlauge. Man versetzt in einem Reagensglase etwa 5 cc der Blausäure mit 0,02 g Eisenvitriol und $^1/_5$ Tropfen Eisenchloridlösung, fügt dann etwa 4 Tropfen (einen kleinen Ueberschuss) von Natronlauge hinzu und schüttelt tüchtig um. Hierauf setzt man bis zur Lösung des Niederschlages tropfenweise Salzsäure zu und stellt, wenn die Reaction undeutlich ist, eine halbe Stunde bei Seite. Es entsteht sogleich oder (in welchem Falle die Flüssigkeit blau erscheint) nach längerem Stehen ein blauer Niederschlag. Hat man zu viel Eisenchlorid zugefügt, und ist der Niederschlag nicht sogleich entstanden, so erscheint die Flüssigkeit selbstverständlich grün. Ueber den Niederschlag siehe Q 5.

3. Schwefelammonium. Man versetzt in einem Reagensglase 3 cc der Blausäurelösung mit 5 Tropfen Ammoniak, 3 Tropfen gelbem Schwefelammonium und erhitzt zum Sieden. Man dampft bis zu 1 cc Flüssigkeit in einem Schälchen auf dem Dampfbade ein, säuert die Lösung nach dem Erkalten

schwach mit Salzsäure an, filtrirt in ein Reagensglas und wäscht mit 1 cc Wasser nach. Man versetzt die Lösung tropfenweise mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, bis die rothe Färbung auftritt.

Die Reaction beruht auf der Ueberführung der Cyanwasserstoffsäure in die Sulfocyanwasserstoffsäure. $(NH^4)^2S^2 + CNNH^4 = CNSNH^4 + (NH^4)^2S$.

Die Salze der Sulfocyanwasserstoffsäure sind grösstentheils in Wasser löslich. Sehr schwer löslich sind Rhodansilber, -kupfer, -quecksilber. Etwas leichter löslich ist das Bleisalz. Das $Fe(CNS)^3$ besitzt eine blutrothe Farbe, ist in Aether löslich und die Ursache der in Rede stehenden Reaction.

4. *Pikrinsäure.* Eine Lösung von Pikrinsäure (1 : 300), mit Aetznatron und Blausäure versetzt, nimmt beim Erwärmen und Stehenlassen eine dunkelrothe Färbung an. Die Reaction wird durch viele andere Substanzen, z. B. durch Traubenzucker ebenfalls hervorgerufen und ist weniger empfindlich als Reaction 1; sie wird aber durch Ferrocyanwasserstoff nicht hervorgebracht und ist deshalb in manchen Fällen brauchbar.

5. *Silbernitrat.* Weisser Niederschlag von AgCN, welcher in Ammoniak und in conc. Schwefelsäure löslich ist.

6. *Quecksilberoxydulnitrat.* Aus der Lösung wird durch Blausäure sofort metallisches Quecksilber ausgeschieden.

7. *Kupfersulfat.* In verdünnter Lösung der Blausäure entsteht durch Kupfersulfat kein Niederschlag, neutralisirt man aber mit Ammon, so bildet sich ein hellgrüner Niederschlag.

8. *Uebermangansaures Kalium.* Wird reducirt durch CNH.

9. *Chlorcalcium, Chlorbaryum, Quecksilberchlorid* werden nicht gefällt.

Q. Kaliumeisencyanür.
(Gelbes Blutlaugensalz.)

Formel $[\overset{''}{Fe}(CN)^6K^4] + 3H^2O = [Fe(CN)^2 + 4KCN] + 3H^2O$.

Das schön krystallisirende Salz ist im wasserhaltigen Zustande gelb. Nach dem Entwässern, welches schon bei 100° völlig erreicht werden kann, erscheint das Salz fast weiss.

Es löst sich in 4 Th. Wasser von 15° C, in 2 Th. Wasser von 100° C.

Man kann das Ferrocyankalium als ein Doppelsalz des Eisencyanürs und des Cyankaliums auffassen oder besser als das Kaliumsalz einer Säure bezeichnen, deren nähere Constitution nicht erforscht ist, der Ferrocyanwasserstoffsäure $\overset{''}{Fe}(CN)^6H^4$. Diese Säure ist im freien Zustande bekannt und krystallisirbar. Durch Eintritt der verschiedenen Metallatome an Stelle der Wasserstoffatome entstehen die verschiedenen Metallsalze. Das Strontium-, Calcium-, Magnesiumsalz dieser Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer löslich ist schon das Baryumsalz. Die Salze der meisten anderen Metalle sind in Wasser sehr schwer löslich und fallen deshalb (übrigens stets kaliumhaltig) aus, wenn man eine Lösung der Metalle mit Blutlaugensalz versetzt.

Die Farben dieser Salze sind die folgenden:

Ag, Zn, Cd, Mn, Pb, Hg, Bi, Sn weiss; Cu, Ur rothbraun, Ni hellblau, Co grün.

Durch Aetzkali (schwieriger durch CO^3K^2) werden diese Verbindungen, unter Abscheidung von Metalloxyden in Ferrocyankalium verwandelt. Dabei kann selbstverständlich entweder das Metalloxyd ausgeschieden werden (Ferrocyankupfer) oder es kann in der Kalilauge gelöst bleiben (Ferrocyanzink).

Quecksilberoxyd zersetzt die Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure vollständig, indem das Hg alles Cyan bindet. Man erhält deshalb beim Kochen einer Blutlaugensalzlösung mit Quecksilberoxyd eine Lösung von Cyanquecksilber, während Eisenoxyd ausgeschieden wird. Mit der Lösung kann man also die Reaction P 2 nicht erhalten, wohl aber kann man aus dem Cyanquecksilber die Blausäure durch Destillation mit verdünnter HCl austreiben und dann nachweisen oder auch das Quecksilber durch H^2S ausfällen und so die CNH in Freiheit setzen.

Reactionen des gelben Blutlaugensalzes.

1. Concentrirte Schwefelsäure. Man erhitzt 20 Tropfen concentrirte Schwefelsäure mit 0,05 g Blutlaugensalz. Es tritt unter Entwickelung von CO und SO^2 Zersetzung des Salzes ein, und es resultirt eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul.

2. Verdünnte Schwefelsäure. Beim Kochen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Blausäure, und es bleibt die Verbindung $(KCN + Fe(CN)^2)$ zurück. $2(Fe(CN)^2 + 4KCN)$

$+ 3H^2SO^4 = 6KCN + 2(KCN + FeCy^2) + 3SO^4K^2$. Die Blausäure ist nach P 1 und 2 nachzuweisen.

3. Bromwasser. Man löst 0,03 g des Ferrocyankaliums in 5 cc Wasser und setzt etwa 6 Tropfen Bromwasser zu. Man erhitzt zum Sieden, so dass alles überschüssige Brom entweicht und hat dann eine gelbe Flüssigkeit. Diese enthält jetzt Ferridcyankalium ($\overset{'''}{Fe}(CN)^6K^3$) und gibt dessen Reactionen (Q 1 und 2).

4. Salpetersäure und Schwefelammonium. Man löst 0,05 g des gelben Blutlaugensalzes in 10 Tropfen Salpetersäure und 10 Tropfen Wasser und kocht das Gemisch zwei Minuten lang. Man neutralisirt hierauf mit CO^3Na^2.

Bei dieser Reaction entsteht aus dem Ferrocyankalium **Nitroprussidkalium,** $Fe(CN)^5(NO)K^2$, und dieses erzeugt mit Alkalisulfiden eine schön violette Färbung.

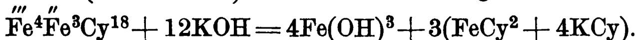
Man erhält die Violettfärbung, wenn man 2—3 Tropfen der Lösung zu einem Gemische von 1 Tropfen Schwefelammonium und 20 cc Wasser gibt.

Beim Kochen mit Aetzkali wird das Nitroprussidkalium in Ferrocyankalium und salpetrigsaures Kalium zersetzt.

5. Eisenchlorid. Man fügt zu einer Lösung von 0,01 g des Blutlaugensalzes in 5 cc Wasser 1 Tropfen Eisenchloridlösung. Die entstehende blaue Flüssigkeit stellt man bei Seite, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat.

Der entstehende Niederschlag ist Berlinerblau, Eisencyanürcyanid, $(3FeCy^2 + 4FeCy^3)$. Man beachte, dass der Niederschlag nur in neutraler oder schwach saurer Lösung entstehen kann.

KOH (auch CO^3Na^2) zersetzt ihn nach folgender Gleichung:



$$\overset{'''}{Fe}{}^4\overset{''}{Fe}{}^3Cy^{18} + 12KOH = 4Fe(OH)^3 + 3(FeCy^2 + 4KCy).$$

6. Schwefelsaures Kupferoxyd. Man löst 0,005 g des Ferrocyankaliums in 5 cc Wasser und setzt einen Tropfen Kupfervitriollösung zu. Es fällt ein rothbrauner Niederschlag, welcher $(CN)^2Fe + 2(CN)^2Cu$ ist.

R. Kaliumeisencyanid.
(Rothes Blutlaugensalz.)

Formel $\overset{'''}{Fe}(CN)^6K^3 = (Fe(CN)^3 + 3KCN)$.

Stark glänzende, durchsichtige, rothe Krystalle. Sie lösen sich mit braungelber Farbe in Wasser. Es wird leicht (vor-

züglich in alkalischer Lösung) zu Kaliumeisencyanür reducirt, z. B. durch Morphin oder unterschwefligs. Natrium, sowie durch Stehen am Lichte. Auch aus Kaliumeisencyanid kann die Wasserstoffverbindung $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}(CN)^6H^3$ dargestellt werden. Die Salze, in denen die Wasserstoffatome durch Atome der schweren Metalle ersetzt sind, besitzen ebenfalls sehr charakteristische Färbungen:

Ag rothbraun, Zn gelbroth, Cd gelb; $\overset{\prime\prime\prime}{Mn}$, $\overset{\prime\prime}{Mn}$ braun; $\overset{\prime}{Hg}$ rothbraun, $\overset{\prime\prime}{Hg}$ gelb ($HgCl^2$ keinen Niederschlag), Bi blassgelb, Cu gelbgrün, $\overset{\prime}{Sn}$ weiss, Sb braun, $\overset{\prime\prime\prime}{Ni}$ gelbgrün, $\overset{\prime\prime\prime}{Co}$ braunroth.

Auch diese Salze werden durch KOH (schwieriger durch CO^3Na^2) in ähnlicher Weise zersetzt wie die Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Gegen die unter Q 1, 2 und 4 angegebenen Reagentien verhält sich das rothe Blutlaugensalz ähnlich wie das gelbe. Mit Eisenchlorid, ebenso mit essigsaurem Blei gibt das rothe Blutlaugensalz keinen Niederschlag.

Reactionen des rothen Blutlaugensalzes.

1. *Schwefelsaures Eisenoxydul.* Man versetzt eine Lösung von einer Spur des rothen Blutlaugensalzes mit einem Körnchen Eisenvitriol. Es entsteht ein blauer Niederschlag von Turnbull's Blau, $\overset{\prime\prime}{Fe}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{Fe}{}^2Cy^{12} = 3FeCy^2 + 2FeCy^3$, nach der Gleichung

$$2(\overset{\prime\prime\prime}{Fe}Cy^6K^3) + 3\overset{\prime\prime}{Fe}SO^4 = 3SO^4K^2 + \overset{\prime\prime}{Fe}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{Fe}{}^2Cy^{12},$$

der beim Kochen mit Aetzkali ($FeCy^2 + 4KCy$) gibt.

2. *Schwefelsaures Kupferoxyd.* Man löst 0,005 des rothen Blutlaugensalzes in 5 cc Wasser und fügt tropfenweise von dem Reagens zu. Es entsteht ein schmutziggrüner Niederschlag.

Capitel V.

Gang der qualitativen Analyse

mit Berücksichtigung der häufiger vorkommenden Elemente, organischen und anorganischen Säuren.

Verzeichniss der berücksichtigten Körper.

Elemente.

Name	Zeichen	Atom-Gew.	Werthigkeit
Chlor	Cl	35,5	1
Brom	Br	80	1
Jod	J	127	1
Schwefel	S	32	4 u. 2
Phosphor	P	31	5 u. 3
Arsen	As	75	5 u. 3
Antimon	Sb	120	5 u. 3
Wismuth	Bi	210	3
Kohlenstoff	C	12	4
Kalium	K	39	1
Natrium	Na	23	1
Lithium	Li	7	1
Ammonium	NH^4	18	1
Baryum	Ba	137	2
Strontium	Sr	87,5	2
Calcium	Ca	40	2
Magnesium	Mg	24	2
Zink	Zn	65	2
Cadmium	Cd	112	2
Kupfer	Cu	63	2 u. 1
Silber	Ag	108	2 u. 1
Quecksilber	Hg	200	2 u. 1
Nickel	Ni	59	3 u. 2
Kobalt	Co	59	3 u. 2
Mangan	Mn	55	3 u. 2
Eisen	Fe	56	3 u. 2
Chrom	Cr	52,4	3 u. 2
Aluminium	Al	27	3
Blei	Pb	207	4 u. 2
Zinn	Sn	118	4 u. 2

Gold, Platin, Uran } sind nur erwähnt.

Säuren.

Name	Zeichen	Molek.-Gew.	Basicität
Chlorwasserstoff	ClH	36,5	1
Bromwasserstoff	BrH	81	1
Jodwasserstoff	JH	128	1
Fluorwasserstoff	FlH	20	1
Jodsäure	JO^3H	176	1
Bromsäure	BrO^3H	129	1
Chlorsäure	ClO^3H	84,5	1
Unterchlorige Säure	ClOH	52,5	1
Überschlorsäure	ClO^4H	100,5	1
Schwefelsäure	SO^4H^2	98	2
Schweflige Säure	SO^3H^2	82	2
Thioschwefelsäure	SO^3SH^2	114	2
Schwefelwasserstoff	SH^2	34	2
Salpetersäure	NO^3H	63	1
Salpetrige Säure	NO^2H	47	1
Orthophosphorsäure	PO^4H^3	98	3
Arsensäure	AsO^4H^3	142	3
Arsenige Säure	AsO^3H^3	126	3
Chromsäure	CrO^4H^2	118,4	2
Kieselsäure	SiO^4H^4	96	4
Kohlensäure	CO^3H^2	62	2
Borsäure	BO^3H^3	62	3
Ameisensäure	CO^2H^2	46	1
Essigsäure	$C^2O^2H^4$	60	1
Baldriansäure	$C^5O^2H^{10}$	102	1
Oxalsäure	$C^2O^4H^2$	108	2
Bernsteinsäure	$C^4O^4H^6$	118	2
Aepfelsäure	$C^4O^5H^6$	134	2
Weinsäure	$C^4O^6H^6$	133	2
Citronensäure	$C^6O^7H^8$	193	3
Benzoesäure	$C^7O^2H^6$	122	1
Salicylsäure	$C^7O^3H^6$	138	1
Blausäure	CyH	27	1
Ferrocyanwasserstoff	$FeCy^6H^4$	216	4
Ferricyanwasserstoff	$FeCy^6H^3$	215	3

Die zu diesem Capitel gehörigen Tabellen befinden sich am Ende des Buches.

Ehe man zur Ausführung der Analyse schreitet, betrachtet man den zu untersuchenden Körper genau und versucht, wenn z. B. eine Mischung grob gepulverter Substanzen vorliegt, die einzelnen Bestandtheile mechanisch zu trennen und einzeln zu prüfen. Jeden festen Körper und jedes Gemisch von Körpern pulverisirt man aber schliesslich sorgfältig und mischt das Pulver gut; Flüssigkeiten, in denen feste Körper suspendirt sind, filtrirt man und untersucht Filtrat und Filtrationsrückstand allein. Klare Flüssigkeiten schüttelt man vor der Inangriffnahme derselben sorgfältig durch.

Man theilt die Substanz in drei Theile. Den einen Theil verwendet man zur Vorprüfung und zur Untersuchung auf Säuren, den zweiten Theil zur Prüfung auf Metalloxyde, den dritten stellt man zur Nachuntersuchung und als Reserve für vielleicht vorkommende Unfälle bei Seite.

Sind in diesem Gange nicht berücksichtigte organische Substanzen in kleinerer Menge den anorganischen Stoffen beigemengt, so untersucht man das Gemenge mit Mikroscop und allen zu Gebote stehenden Mitteln auch auf die ersteren. Alkaloide z. B. findet man in einer besonderen Portion nach Cap. III. Der dabei nach der Extraction bleibende Rückstand kann, unter Berücksichtigung der Weinsäure, zur Prüfung auf anorganische Stoffe benutzt werden. Lösliche Substanzen, wie Zucker, Dextrin stören wenig, Gummi hindert nur in concentrirter Lösung die Fällung kleiner Mengen von Metallen durch H^2S. Pflanzenpulver werden bei Behandlung mit Königswasser so weit zerstört, dass man den Rest, nach dem Trocknen, mit salpetersaurem Ammon verbrennen und der Königswasserlösung zufügen kann. Man kann also auf diese Weise die meisten Arzeneigemische untersuchen. Sind thierische Gewebe mit anorganischen Giften gemischt und soll auf diese geprüft werden, so wendet man die im Cap. VII beschriebene Methode an.

§ I. Vorprüfungen.

Die in diesem Paragraph angegebenen Untersuchungsmethoden haben hauptsächlich den Zweck, die Auffindung derjenigen Substanzen herbeizuführen, welche bei Anwendung des später beschriebenen Ganges zur Aufsuchung der Säuren und Metalle zerstört und übersehen werden könnten.

Wenn die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit ist, so verdunstet man zuerst einen Theil derselben auf dem Dampfbade in einem Glasschälchen. Verflüchtigt sich die Flüssigkeit ohne Rückstand, so könnten nur freie flüchtige Säuren oder freies Ammoniak vorhanden sein. Bleibt ein Rückstand, so bewahrt man einen Theil zur Reaction § I, G und J auf, den andern verwendet man zu dem folgendem Versuche (A).

A. Erhitzen auf dem Platinbleche. Man erhitzt eine Kleinigkeit der trocknen Substanz über sehr kleiner Flamme auf dem Platinbleche.

Schwefel und manche Schwefelverbindungen, Quecksilberverbindungen, einige Antimonverbindungen, Ammoniumverbindungen, Wasser, manche organische Säuren verflüchtigen sich.

Manche organische Säuren verbrennen mit Flamme, ebenso verbrennt beim Erhitzen von Cyanquecksilber das Cyan.

1. Phosphor, rother. *1. Phosphor* (weisser und rother) verbrennt unter Entwickelung von weissem Rauche (mit Zn und $SO^4H^2 + H^2O$ entwickelt sich aus weissem Phosphor PH^3, letzterer ist durch $AgNO^3$ zu erkennen).

Manche organische Säuren hinterlassen Kohle, beim vorsichtigen Erhitzen, welche bei stärkerem Erhitzen verbrennt.

Ohne Verflüchtigung schmelzen die meisten Salze der Alkalien und einige Salze der alkalischen Erden. Alaun und borsaure Salze blähen sich beim Erhitzen auf.

B. Extraction mit Schwefelkohlenstoff. Ist freies Jod, freies Brom oder freier weisser Phosphor zu vermuthen, die sich schon durch den Geruch erkennen lassen, oder ist das Vorhandensein von freiem Schwefel anzunehmen, so schüttelt man etwas von der Substanz im Reagensglase mit reinem Schwefelkohlenstoff aus und wäscht letzteren mit Wasser.

Jod färbt den Schwefelkohlenstoff roth bis rothviolett.

Brom färbt gelb bis braun. Schüttelt man den CS^2 mit einer Lösung von NO^3Ag, so scheidet sich AgJ und AgBr aus.

2. Phosphor bleibt nach dem Verdampfen des CS^2 als leicht brennbare Masse zurück. Ein Streifen Filtrirpapier, welches in die Lösung getaucht wurde, leuchtet im Dunkeln und entzündet sich bei grösserem P-Gehalte. Schüttelt man den CS^2 mit einer Lösung von NO^3Ag, so scheidet sich schwarzes Phosphorsilber ab. **2. Phosphor, weisser.**

3. Schwefel bleibt nach dem Verdampfen des CS^2 zurück. **3. Schwefel.**

Freie Baldriansäure, Benzoesäure, Salicylsäure können auch in Lösung gehen.

C. Prüfung durch Lackmuspapier und Erwärmen mit Wasser. Man bringt 5 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit (oder 0,1 g bis 1,0 g der pulverförmigen Substanz mit 10 cc Wasser) in ein Reagensglas und prüft zuerst mit Lackmuspapier.

Aus der Reaction kann man Schlüsse auf die Abwesenheit bestimmter Körperklassen machen. So z. B. ergibt sich, wenn die Flüssigkeit alkalisch reagirt, die Abwesenheit der in alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen Oxyde von selbst, wenn keine organischen Säuren vorhanden sind.

Reagirt die Flüssigkeit alkalisch, so prüft man nach Reaction § I, 6 auf freies Ammoniak.

Reagirt die Flüssigkeit sauer, so erwärmt man gelinde und prüft die entweichenden Dämpfe, welche Br, J, Cl, SO^2, H^2S, CO^2, wohl auch JH, BrH, ClH enthalten können, auf folgende Weise.

Br und J hat man schon nach Reaction B gefunden. Die Joddämpfe sind violett.

4. Chlor erscheint als grünliches Gas und riecht eigenthümlich. **4. Chlor.**

a. Ein mit salpetersaurem Silber befeuchtetes, blaues Glasstreifchen wird durch Cl weiss angehaucht. Bringt man das Stäbchen dann in den Dampf von etwas Ammoniakflüssigkeit, die man in einem Reagensglase erwärmt, so klärt sich der Tropfen wieder, weil AgCl in Ammoniak leicht löslich ist.

b. Ein Streifchen befeuchtetes Lackmuspapier wird entfärbt, wenn man es in das Gas eintaucht.

c. Ein Streifchen Jodsäurekleisterpapier*) bläut sich nicht.

---

*) Diese Papiere werden stets frisch dargestellt. Brucinpapier stellt man sich mit einer Lösung von 0,5 g Brucin in 1 cc HCl her. Jodsäurekleisterpapier

d. Ein Streifchen Jodkaliumkleisterpapier bläut sich.

e. Brucinpapier färbt sich braun.

5. Schwefelwasserstoff.

5. *Schwefelwasserstoff* ist ein farbloses Gas und riecht charakteristisch.

a. Alkalisches Bleipapier (Siehe Cap. VI, 6) wird durch H^2S gebräunt oder geschwärzt.

b. Jodsäurestärkepapier wird gebläut.

c. Jodkaliumkleisterpapier wird nicht gebläut.

SO^2 ist farblos, man findet sie nach Reaction § I, 10.

CO^2 erkennt man nach Reaction § I, 8.

Die flüchtigen organischen und unorganischen Säuren röthen Lackmuspapier. Man trennt sie durch Destillation und untersucht sie nach Cap. V, § 4 etc. weiter.

D. Erhitzen mit Kalilauge. Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen Substanz so viel Kalilauge, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dann noch einen Ueberschuss von 20 Tropfen Kalilauge.

Man erwärmt die Flüssigkeit gelinde und prüft die Reaction der entweichenden Dämpfe. Wird das Lackmuspapier gebläut, so kann gebundenes NH^3 in der Mischung vorhanden sein und man prüft die Dämpfe weiter auf

6. Ammoniak.

6. *Ammoniak.* a. Man bringt einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über den Rand des Reagensglases, in welchem man die Substanz mit KOH erwärmt. Es bilden sich weisse Nebel von NH^4Cl.

b. Man bestreicht ein Filtrirpapierstreifchen mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und hält es über die Mündung des Reagensglases. Es wird geschwärzt. $2NO^3Hg + 2NH^3 = NO^3Hg^2NH^2 + NO^3NH^4$.

D'. Den Rückstand im Reagensglase versetzt man mit 10 cc Wasser und filtrirt. Die Lösung benutzt man zur Prüfung der Substanz auf

7. Blausäure.

7. *Blausäure.* Man versetzt eine Probe der alkalischen Lösung mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction. Fällt kein Niederschlag, so verdünnt man noch mit 20 cc H^2O, destillirt von der ganzen mit HCl angesäuerten Flüssigkeit den vierten Theil ab und untersucht das Destillat auf Blausäure

---

präparirt man mit Stärkekleister, dem wenig Jodsäurelösung zugesetzt ist; Jodkaliumkleister erhält man durch Zusatz von Jodkaliumlösung (1 + 9) zu Stärkekleister.

nach P (pg. 83). Fällt ein Niederschlag, so leitet man in die alkalische Lösung H^2S, filtrirt vom entstehenden Niederschlage ab, wäscht mit 30 cc Wasser nach, neutralisirt das Filtrat genau mit Salzsäure und treibt den H^2S auf dem Dampfbade aus. Die rückständige Flüssigkeit, welche wieder auf 40 cc gebracht wurde, destillirt man nach Zusatz von 1 cc Salzsäure und untersucht das Destillat auf Blausäure.

E. Prüfung mit Essigsäure. Man übergiesst eine Probe der Substanz in einem Reagensglase mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Essigsäure und Wasser und erwärmt gelinde. Es können folgende Gase in Freiheit gesetzt werden.

8. Kohlensäure. CO^2 ist ein farbloses Gas, welches unter Aufbrausen entweicht und geruchlos ist. **8. Kohlensäure.**

Man bringt in ein Reagensglas etwas klares Kalkwasser, hält das Glas mit der linken Hand schräg und giesst die, in einem anderen Reagensglase aus der zu prüfenden Substanz entwickelte CO^2 in das schräg gehaltene Glas ein. Die CO^2 senkt sich auf den Boden der Röhre hinab und verbindet sich beim Umschütteln des mit dem Finger verschlossenen Reagensglases mit dem Ca zu CO^3Ca, welches die Flüssigkeit trübt. In überschüssiger CO^2 ist das CO^3Ca löslich. Die CO^2 mancher natürlich vorkommenden Carbonate wird durch Essigsäure nicht ausgetrieben, man muss deshalb beim Auflösen der Substanz in HCl (Cap. V, § II) nochmals auf CO^2 prüfen.

Kleine Mengen von CO^2 weist man sicherer nach, indem man auf das Reagensglas ein gebogenes Rohr aufsetzt und die Gase durch dieses in ein anderes Reagensglas leitet, welches 5 cc klares Kalkwasser enthält (Fig. 5).

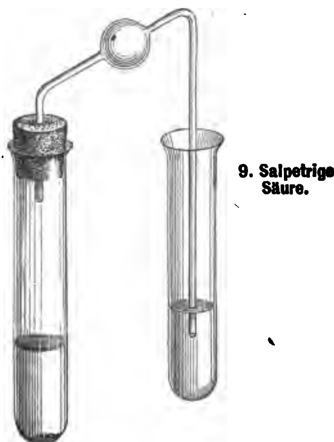


Fig. 5.

9. Salpetrige Säure. Bei der Zersetzung der salpetrigs. Salze durch Säuren entweicht NO, welches an der Luft in NO^2 und N^2O^3 übergeht. Die braunen, riechenden Dämpfe, welche entweichen, zeigen folgende Reactionen: **9. Salpetrige Säure.**

Lackmuspapier wird roth gefärbt,
Brucinpapier wird gebräunt,
Jodkaliumkleister wird gebläut,
Jodsäurestärkekleister wird gebläut.

Unterchlorige Säure. ClOH wird

durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben. Die auftretenden Gase verhalten sich gegen Reagentien wie folgt.

Bleipapier. Man befeuchtet ein zusammengelegtes Streifchen Filtrirpapier mit Bleizuckerlösung und setzt es den entweichenden grünlichen Dämpfen aus. Das Papier färbt sich bald braun von PbO^2, welches von verdünnter NO^3H nicht gelöst wird.

Brucinpapier wird gebräunt,
Jodsäurekleister wird nicht gebläut,
Jodkaliumkleister wird gebläut.

Scheint unterchlorige Säure vorhanden zu sein, so schüttelt man die Substanz mit einer kalten Lösung von CO^3Na^2 und filtrirt. Das Filtrat prüft man genauer auf ClOH.

10. Schwefl. Säure. *10. Schweflige Säure.* Farbloses Gas von stechendem Geruche, in kaltem Wasser leicht löslich.

Brucinpapier wird durch das Gas nicht gebräunt.

Jodsäurekleister färbt sich blau (grössere Mengen von SO^2 entfärben die Jodstärke wieder).

Jodkaliumkleister färbt sich nicht.

Lackmuspapier wird geröthet. Die entwickelte schweflige Säure kann auch aus Thioschwefelsäure stammen, welche, aus ihren Salzen ausgetrieben, in SO^2, H^2O und S zerfällt.

Entwickelt sich Schwefelwasserstoff, so deutet dies auf das Vorhandensein von Schwefelmetallen. Die Alkalimetalle und Alkalierdmetalle geben lösliche Schwefelverbindungen; diese lassen sich deshalb durch Nitroprussidnatrium im filtrirten, rein wässrigen Auszuge der zu prüfenden Substanz nachweisen. Siehe Reaction 4, Cap. IV Q.

F. Prüfung der Substanz auf Chlorwasserstoff und auf Phosphorsäure.

Liegt eine Lösung vor, so benutzt man diese, nachdem man sie mit Salpetersäure angesäuert hat, löst sich der zu untersuchende Körper in Wasser, so wird die mit NO^3H angesäuerte wässrige Lösung zur Reaction angewandt. In Wasser unlösliche
11. Chlorwasserstoff. Körper werden zur Prüfung auf *11. Chlorwasserstoff* mit verdünnter Salpetersäure schwach erwärmt, und die filtrirte saure Lösung wird mit salpetersaurem Silber geprüft. (Siehe Reac-
12. Phosphorsäure. tion 1a, Cap. VI.) Zur Prüfung auf *12. Phosphorsäure* wird die Substanz (0,1 g) mit Salpetersäure (5 cc) ausgekocht. Nach dem Auskochen wird mit Wasser (5 cc) verdünnt und filtrirt. Das Filtrat (2 cc) wird mit einer Lösung von molybdänsaurem

Ammonium in Ammoniak (6 cc) versetzt, dann mit 25 Tropfen Salpetersäure angesäuert. Man erwärmt und stellt bei Seite, bis der Niederschlag entstanden ist. Der gelbe Niederschlag ist Ammoniumphosphatmolybdat $[PO^4(NH^4)^3 + 10MoO^3]$ oder die analoge Arsenverbindung. Wird dasselbe abfiltrirt, gewaschen und in Ammoniak gelöst, so fällt Magnesiamixtur Ammonium-Magnesiumphosphat (oder auch AsO^4MgNH^4) aus der Lösung. Dieses wird, durch Lösen in etwas Salzsäure und längere Zeit fortgesetztes Einleiten von H^2S in die erwärmte Lösung, auf Arsensäure (siehe Cap. VI, 20) geprüft. Fällt Schwefelarsen, so filtrirt man ab und neutralisirt das etwas concentrirte Filtrat wieder mit Ammoniak, um $PO^4(H^4N)Mg$ auszufällen.

Durch diese Prüfung wird PO^4H^3 fast in allen Verbindungen gefunden, da die phosphors. Salze ausser dem phosphors. Zinn und einigen geglühten phosphors. Salzen in Salpetersäure löslich sind. Phosphors. Wismuth ist schwer löslich, in NO^3H doch noch genügend löslich, um zur Nachweisung der PO^4H^3 dienen zu können. Ist Zinn in der Mischung enthalten und Phosphorsäure zu vermuthen, so prüft man am besten nach dem Einleiten des H^2S (§ 3, Gruppe 1) das Filtrat auf PO^4H^3.

G. Schwefelsäure und Alkohol. Man erhitzt 0,5 g der trocknen oder eingetrockneten Substanz mit 15 Tropfen Alkohol und 25 Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Sind flüchtige organische Säuren (Cap. IV, Gruppe 1 u. 3) vorhanden, so entwickeln sich Ester von charakteristischem Geruche. Auch NO^3H und NO^2H geben Ester von charakteristischen Eigenschaften.

H. Uebermangansaures Kalium. Man kocht eine Probe (0,1 g) der Substanz mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde (5 cc), aus, filtrirt und setzt zu dem Filtrate einen Tropfen einer concentr. Lösung von übermangans. Kalium. Tritt keine Reduction ein, so fehlt Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Salicylsäure.

J. Prüfung auf Borsäure. a. Man bringt eine fein **13. Borsäure.**
gepulverte Probe der ursprünglichen Substanz in einen Platinconus, den man in das weite Ohr eines Platindrahtes einsetzt und übergiesst die Substanz mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so dass ein dünner Brei entsteht, welcher den Conus nur etwa zu $^1/_3$ anfüllt. Man berührt dann mit dem Conus den unteren Saum der farblosen Gasflamme — Fig. 6 —, so dass die Schwefel-

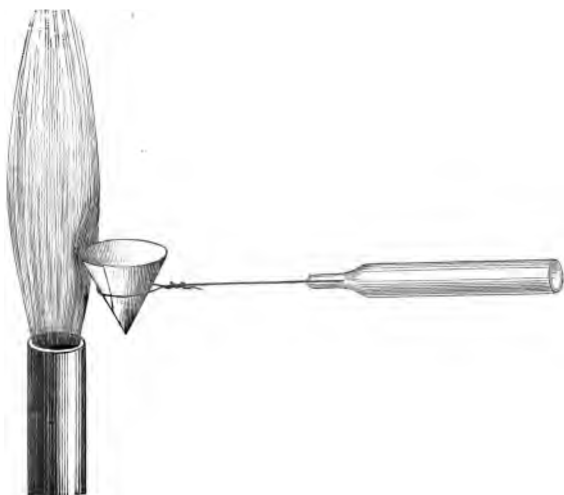


Fig. 6.

säure zu verdampfen beginnt und beobachtet die Färbung der Flamme, so lange noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Es tritt bei Vorhandensein von Borsäure eine eigenthümliche Grünfärbung ein. Das Spectrum der Flamme ist charakteristisch (dem des Ba und Mn ähnlich) und kann, bei directem Vergleich mit dem Spectrum der reinen Borsäure, zur sicheren Erkennung der Borsäure dienen.

b. Hat man durch die Flammenfärbung Borsäure gefunden, so extrahirt man eine Probe der Substanz mit Salzsäure, filtrirt, betupft mit dem Filtrate Curcumapapier und lässt dasselbe trocknen. Die betupften Stellen erscheinen braun (Uransalze und Eisensalze bräunen ebenfalls) und werden beim Befeuchten mit Natronlauge oder Ammoniak dunkelblau bis schwarz (Eisen- und Uranflecke werden nicht blau).

§ II. Lösung der Körper zum Zwecke ihrer Untersuchung auf Metalle.

Um einen Körper auf Metalle untersuchen zu können, ist es für unser Verfahren nöthig, ihn in flüssige Form zu bringen.

Man prüft zu diesem Zwecke zuerst, ob sich die fein

pulverisirte Substanz gänzlich, zum Theil oder gar nicht in kaltem und kochendem Wasser löst (theilweise schon unter § I, C versucht). Man verdampft eine Kleinigkeit des filtrirten Auszuges auf dem Deckel eines Platintiegels. Löst sich das Pulver nur theilweise in Wasser, so untersucht man Lösung und Rückstand besonders, lösen sich nur Spuren, so behandelt man die Substanz wie die in Wasser völlig unlöslichen Körper. Wasser.

Löst sich die Substanz nicht in Wasser, so behandelt man eine Probe (0,1 g) zuerst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salzsäure (3 g) unter Erwärmen. Verdünnte und concentrirte Salzsäure.

Hierbei muss man nochmals auf die Entwickelung von CO^2 achten. (Siehe § I, E 8.) Superoxyde und chromsaure Salze entwickeln dabei Cl, mehrere Metalle machen H frei. Salicylsäure, Benzoesäure und Borsäure können sich, beim Erkalten, aus der Lösung in fester Form ausscheiden, ebenso unter Umständen arsenige Säure.

Wenn Salzsäure zur Anwendung kommt (oder wenn viel Chloride vorhanden sind), ist auf die Flüchtigkeit einiger Chloride Rücksicht zu nehmen. $AsCl^3$ ist sehr flüchtig, und können kleinere Mengen von As völlig verdampfen, wenn man eine in HCl gelöste As-haltige Substanz eintrocknet. Wenn sich beim Lösen einer Substanz H entwickelt, so ist ebenfalls die Möglichkeit gegeben, dass As als AsH^3 entweicht. Wird As^2O^3 in Königswasser gelöst, so entweicht so lange kein As als Cl vorhanden ist, und eine salzsäure- und arsensäurehaltige Flüssigkeit kann im verdünnten Zustande auch ohne Schaden erhitzt werden. $HgCl^2$ ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, wenn keine Chloralkalien in der Lösung vorhanden sind. Nöthige Vorsicht bezügl. des Arsens.

Löst sich die Substanz nicht in Salzsäure, so prüft man ihre Löslichkeit in verdünnter und dann in concentrirter Salpetersäure. Schon bei Reaction § I, F hat man die Salpetersäure einwirken lassen, und kann die dort gemachten Erfahrungen verwerthen. Salpetersäure.

Sind Schwefelmetalle vorhanden, so bleibt leicht S zurück. Man verbrennt denselben, löst den eventuell bleibenden Rückstand in etwas Königswasser und fügt ihn der Lösung zu. Schwefelquecksilber ist in Salpetersäure unlöslich. Metalle und Metallgemische lösen sich am besten in NO^3H. Zinn hinterlässt Zinnoxyd, Antimon, Antimonoxyd als weissen Rückstand (As geht in diesen Rückstand als AsO^4H^3 ein), welcher sich beim Digeriren mit $(NH^4)^2S$ löst (§ II, c). Gold und Platin lösen sich nicht in Salpetersäure. Die Wismuthlösung scheidet auf Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag ab.

Löst sich die Substanz auch in Salpetersäure nicht vollständig, so behandelt man eine Probe des Pulvers mit

Königs-wasser. Königswasser (1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure). Löst sicht auch hierin die Substanz nicht völlig, so filtrirt man vom Rückstande ab, untersucht die Lösung nach § III etc., schliesst den Rückstand in nachstehend beschriebener Weise auf und untersucht ihn in gleicher Weise für sich.

Aufschliessen des Rückstandes, welcher nach Behandlung der Substanz mit Königswasser bleibt.

Es kommen hauptsächlich in Betracht: SO^4Ba, SO^4Pb, SO^4Ca, SiO^2, $CaFl^2$, Al^2O^3, Cr^2O^3, SnO^2, C, AgJ, AgBr, AgCl, stark geglühtes Fe^2O^3. Berliner-Blau ist durch KOH leicht zersetzbar. SO^4Pb und $PbCl^2$ können unter Umständen ebenfalls zurückbleiben.

Vorversuche.

Man untersucht zuerst den Rückstand unter dem Mikroskope, wodurch man z. B. finden kann, ob derselbe aus einem einheitlichen Körper besteht, ob nur Sand etc. oder Kieselguhr (Kieselpanzer von Diatomeen) vorliegt, ob Kohle vorhanden etc.

Ferner stellt man mit dem Rückstande folgende Versuche an.

14. Schwefelsäure, Heparprobe. a. *Prüfung auf Schwefelsäure.* Die schwefelsauren Salze, welche vorkommen können, sind alle weiss. SO^4Pb wird durch $(NH^4)^2S$ schwarz. SO^4Ca löst sich etwas in Wasser; die Lösung trübt sich durch oxalsaures Ammon. Um Schwefelsäure im Rückstande nachzuweisen, nimmt man ein Zündhölzchen, entfernt den Kopf desselben und bestreicht es mit geschmolzener Soda, indem man einen Krystall von reinem (SO^4H^2-freiem) kohlensauren Natrium an die Flamme hält, so dass er theilweise schmilzt, und in der geschmolzenen Masse das Hölzchen hin und her bewegt. Man hält dann unter fortwährendem Drehen die halbe Länge des Hölzchens in die Gasflamme, so dass man ein verkohltes Stäbchen erhält, auf welchem sich eine Kruste von CO^3Na^2 befindet. Auf die Spitze des Kohlenstäbchens trägt man eine Kleinigkeit des Rückstandes zugleich mit etwas geschmolzener Soda auf und erhitzt einige Zeit in der Flamme, bis die Masse gut durchgeglüht ist. Hierauf bringt man die Spitze der Kohle mit

einem Tropfen Wasser auf eine blanke Silbermünze und zerreibt sie. Bei Gegenwart von Schwefelsäure entsteht auf der Münze ein brauner Fleck von Ag^2S. Selbstverständlich geben Schwefelmetalle (z. B. Bleiglanz) dieselbe Reaction.

b. *Prüfung auf Silber.* Man bringt an die Spitze eines in obiger Weise präparirten Kohlestäbchens eine Spur der zu untersuchenden Substanz (AgJ, AgBr sind gelblich, AgCl ist weiss oder violett) mit etwas geschmolzener Soda. Man erhitzt dann die Substanz in der Gasflamme, bis zum völligen Schmelzen der Soda. Ist Ag vorhanden, so bleibt, nach dem Zerreiben der Schmelze mit Wasser, eine glänzende Metallmasse zurück, welche sich in Salpetersäure leicht löst. Silber.

Erhitzt man etwas der Substanz (0,05 g) in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit saurem schwefelsauren Kalium (0,1 g), so treten violette Dämpfe auf, wenn AgJ vorhanden ist, braune, wenn AgBr vorhanden ist. Chlorsilber löst sich leicht in NH^3. $(NH^4)^2S$ schwärzt die Silberverbindungen der Halogene, löst sie aber nicht. 15. Jod und Brom.

c. *Prüfung auf Zinnoxyd und Antimonsäure.* Beide Substanzen sind weiss. Befeuchtet man die Substanz auf einem Platinbleche mit Salzsäure und setzt ein Zinkstäbchen in den Brei, so werden die Metalle ausgeschieden. Bei Gegenwart von Antimon entsteht ein schwarzer Fleck auf dem Platin. Zinn lässt sich finden, wenn man die mit Zink behandelte Substanz vom Platinbleche völlig weg und in ein Reagensglas spült, die Metalle in HCl wieder völlig löst und die Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt. Bei Gegenwart von Zinn fällt HgCl oder Hg aus. Zinn und Antimon.

d. *Prüfung der Substanz in der Phosphorsalzperle.* Man hält das in Phosphorsalz $(PO^4NaH(NH^4)+4H^2O)$ getauchte Oehr eines Platindrahtes zuerst neben, dann in die Gasflamme und schmilzt so eine Perle von metaphosphors. Natrium (PO^3Na). An diese Perle bringt man eine kleine Menge der Substanz und erhitzt sie in der Perle 5—10 Minuten lang.

α) Chromoxyd und Chromeisenstein ($Cr^2O^4\overset{''}{Fe}$, als Beimengungen Mg, Al, Mn, Si) ertheilen der Perle eine grüne Färbung. Chrom.

β) Kieselsäure und Silicate hinterlassen beim Schmelzen in der heissen Perle eine halbdurchsichtige Masse von SiO^2 (SiO^2 schmilzt mit CO^3Na^3 zu klarem Glase zusammen). 16. Kieselsäure.

War SO^4Ba zugegen oder SO^4Sr, so trübt sich die Perle beim Erkalten, wenn auch nur sehr wenig Substanz zugesetzt wird. Pb und Ca bewirken auch Trübung, doch muss man grössere Mengen der Substanz zufügen. SnO^2 löst sich langsam, aber zur klaren Perle; setzt man sehr wenig Eisenoxyd hinzu, so färbt dasselbe bei Gegenwart von Sn die Perle nicht. Al^2O^3 löst sich klar und farblos.

e. *Prüfung mit concentrirter Schwefelsäure.* Man bringt eine Probe der pulverförmigen Substanz in einen Platintiegel, setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu und bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, welches auf der convexen Seite mit Wachs überzogen und mit Strichen versehen wurde, welche in diesen Ueberzug mittelst einer Nadel bis auf das Glas eingeritzt wurden. In die concave Seite des Uhrglases giesst man etwas Wasser und erhitzt dann den
17. Fluorwasserstoff. Tiegel gelinde mit einer kleinen Flamme. Sind Fluormetalle vorhanden, so erhält man eine Aetzung der entblössten Stellen, die man nach Entfernung des Wachses leicht constatiren kann.
Fluorsilicium. Ist zugleich SiO^2 vorhanden, so entweicht $SiFl^4$. Hält man ein mit Wasser befeuchtetes dunkelblaues Glasstreifchen in den Dampf, so scheidet sich dann SiO^2 in dem Wassertropfen aus, indem sich $3SiFl^4$ mit $3H^2O$ in SiO^3H^2 und $2SiFl^6H^2$ umsetzen. Verdampft man (wenn nöthig nach vorherigem Zusatze einer grösseren Menge von Schwefelsäure) die Schwefelsäure bis auf einen geringen Rest, so sind die Metalle in diesem als schwefels. Salze enthalten.

Hat sich keine der oben angeführten Substanzen gefunden, so prüft man die Lösung auf

f. *Thonerde.* Man nimmt mit Wasser auf, filtrirt und
18. Aluminium. übersättigt mit Ammoniak, wodurch $Al(OH)^3$ als gallertartige, weisse Masse ausfällt, welche auch nach Zusatz von $(NH^4)^2S$ ihre Farbe nicht ändert und sich nicht löst. Scheint der Niederschlag aus Thonerde zu bestehen, so bringt man ihn feucht in das etwas zusammengedrückte Oehr eines Platindrahtes, trocknet und glüht ihn gut in der Gasflamme durch. Die geglühte, locker zusammenhängende Masse befeuchtet man dann vorsichtig mit einem Tropfen dünner Kobaltlösung, den man von einem spitzen Glasstabe aus auffliessen lässt, und glüht



Fig. 7.

abermals in der Gasflamme. Thonerde nimmt dabei eine blaue Farbe an.

g. *Kohle* ist schwarz und schwindet, wenn man sie längere Zeit auf einem Platinbleche stark glüht. **19. Kohle.**

Aufschliessen.

Methode A.

Aufschliessen durch CO^3NaK.

Man vermischt 1 Theil der Substanz mit 5 Theilen kohlensaurem Natronkali (eine Mischung aus 13 Theilen CO^3K^2 und 10 Theilen CO^3Na^2 [wasserfrei]), erhitzt in einem Porcellantiegel über dem Bunsenbrenner, bei grösseren Tiegeln über dem Gebläse, bis zum gleichmässigen Flusse und erhält die Masse so etwa 10 Minuten lang. Die geschmolzene Masse giesst man auf einen Tiegeldeckel aus oder in ein Schälchen, pulverisirt die Schmelze und zieht sie mit kochendem Wasser aus. Die Lösung enthält die Säuren. Die Metalle bleiben im Rückstande und werden nach dem Gange besonders untersucht, nachdem man sie durch Säuren in Lösung gebracht hat.

Wenn man von der Abwesenheit leicht reducirbarer Metalle (Sb, Sn, Pb, Bi, Ag, As etc) überzeugt ist, so wendet man besser einen Platintiegel zum Aufschliessen an, weil leicht Substanz des Porcellantiegels (Al, Si und je nach der Art des Tiegels auch Ca oder Sn) in Lösung geht.

Nach Methode A behandelt man stets die Substanzen, wenn SO^4H^2 nach a nachgewiesen wurde, ferner solche, in denen Sb und Sn nach c gefunden wurden; auch AgJ, AgBr und AgCl kann man auf diese Weise im Porzellantiegel aufschliessen, wobei die Metalle in freiem Zustande zurückbleiben. Ueberhaupt kann man fast alle (ausser einigen Chrom- und Fluorverbindungen) hierher gehörigen Körper nach Methode A aufschliessen; doch ist es zweckmässig, hie und da andere Methoden anzuwenden. **SO^4H^2, Sb u. Sn, AgJ, AgBr u. AgCl.**

K i e s e l s ä u r e h a l t i g e S u b s t a n z e n (dβ) behandelt man nach Methode A, wenn man auf K und Na keine Rücksicht zu nehmen hat. Man löst dann die Hälfte der, bis sie homogen ist, im Schmelzen erhaltenen Masse nach dem Pulverisiren in verdünnter Salzsäure, verdampft unter Umrühren **SiO^2 und Silikate.**

zur Trockne und befeuchtet das trockne Pulver nochmals mit concentrirter Salzsäure, um alle kieselsauren Salze zu zersetzen. Wenn die Salzsäure eingewirkt hat, giesst man Wasser auf, lässt noch einige Zeit auf dem Dampfbade stehen und filtrirt dann die Lösung, welche die Basen enthält, von der zurückbleibenden SiO^2 ab.

Die andere Hälfte der Schmelze zieht man mit Wasser aus und prüft auf Säuren (FlH, ClH, BO^3H^3, PO^4H^3, AsO^4H^3, SO^4H^2 etc.). Ist nach der Behandlung der ursprünglichen Substanz mit Königswasser (§ II, 4) ein Rückstand geblieben, der reine SiO^2 zu sein scheint, so muss man ihn auf seine Reinheit durch Kochen mit einer Lösung von CO^3Na^2, in der SiO^2 völlig löslich ist, oder durch Behandlung mit FlH prüfen, da ja in ihr noch Silicate eingeschlossen sein können, welche durch HCl nicht zersetzbar sind. Reine SiO^2 erscheint übrigens gallertartig, weich, nicht körnig, wenn sie durch HCl ausgeschieden wurde.

Handelt es sich darum, auch K und Na in einem Silicate aufzusuchen, so bedient man sich der

SiO^2, wenn K u. Na zu berücksichtigen ist.

Methode B.

Aufschliessen durch FlH.

Man bringt das fein pulverisirte Silicat (1—2 g) in eine flache Platinschale, rührt es mit concentrirter Schwefelsäure an, breitet es in dünner Schicht im Schälchen aus und setzt die Schale in eine mit einem Deckel verschliessbare Bleibüchse auf einen Dreifuss von Blei. Den Boden der Bleibüchse bedeckt man mit einem Breie aus Fl^2Ca und concentrirter SO^4H^2, setzt die Bleibüchse in ein zum Kochen erhitztes Wasserbad (im Freien) und lässt die Substanz so lange (6—7 Stunden) mit den Dämpfen des FlH in Berührung, bis alle SiO^2 ausgetrieben ist. Man hüte sich vor dem Dämpfen des FlH; sie ätzen die Haut und erzeugen Blasen. Man erhält eine Lösung der Basen in SO^4H^2, welche man über freiem Feuer erhitzt, bis der grösste Theil der Schwefelsäure ausgetrieben ist. Einfacher kann man die Substanz mit wässriger FlH im Platintiegel aufschliessen. Man setzt dann zu dem Pulver erst rauchende Flusssäure, dann, nach Digeriren auf dem Dampfbade, etwas verdünnte Schwefelsäure, verdampft auf freiem Feuer fast völlig

zur Trockne, übergiesst mit etwas concentrirter Salzsäure und löst schliesslich mit Wasser.

Fluormetalle (e) und auch Aluminiumverbindungen (f) schliesst man am besten durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (wenn sie sehr schwer zersetzbar sind (z. B. Topas), durch Schmelzen mit saurem, schwefelsaurem Kalium, SO^4KH) auf. Fl und Al.

Methode C.

Aufschliessen durch SO^4H^2.

Man bringt die fein pulverisirte Masse in einen Platintiegel, übergiesst sie mit so viel concentrirter Schwefelsäure, dass ein dünner Brei entsteht und erhitzt mit kleiner Flamme, bis kein FlH mehr entweicht oder bis die Aluminiumverbindung völlig gelöst ist. Nöthigenfalls setzt man noch etwas Schwefelsäure zu. Man verdampft dann die Schwefelsäure grösstentheils und löst in concentrirter Salzsäure, dann in Wasser.

Unlösliche Chromverbindungen (dα) schliesst man nach folgender Methode auf. Cr.

Methode D.

Aufschliessen durch NO^3K und CO^3Na^2.

Man mischt 1 g der pulverisirten Substanz mit 2 g Kaliumnitrat und 4 g Natriumcarbonat (wasserfrei) und schmilzt in einem Platintiegel eine Viertelstunde lang. Die Masse zieht man mit Wasser aus. Das Chrom ist als Chromsäure in der Lösung zu suchen. Chromeisenstein schliesst man besser in der Weise auf, dass man 1 g des pulverisirten Minerals in 12 g geschmolzenes saures schwefelsaures Kalium einträgt und unter Umrühren $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, bis die SO^4H^2 so viel wie möglich ausgetrieben ist. Hierauf setzt man 6 g kohlensaures Natrium zu, erhitzt wieder zum Schmelzen, gibt 6 g Kalisalpeter nach und nach zu und erhitzt unter Umrühren 15 Minuten. Nach dem Erkalten kocht man die pulverisirte Masse mit Wasser aus. Das Cr ist als Chromsäure im Auszuge enthalten (auch Mn als Mangansäure).

Fe^2O^3. Geglühtes Eisenoxyd erhitzt man einen Tag lang mit verdünnter Kalilauge auf dem Dampfbade, wäscht dann mit Wasser und löst in concentrirter Salzsäure.

§ III. Aufsuchung der Metalle.

Als Hauptregeln bei der Benutzung dieses Ganges zur Aufsuchung der Metalloxyde seien die folgenden Bemerkungen vorausgestellt.

1. Man säure die ursprüngliche Flüssigkeit nicht zu stark mit HCl an, bevor man sie, wie unten vorgeschrieben, mit H^2S behandelt. Aus Flüssigkeiten, welche viel freie Salpetersäure enthalten, entferne man dieselbe vor Einleiten des H^2S möglichst durch Abdampfen, da NO^3H den H^2S zersetzt.

2. Man überzeuge sich nach jeder vorgenommenen Fällung durch ein Gruppenreagens, ob die Fällung eine vollständige ist und vermeide einen grösseren Ueberschuss des Fällungsmittels.

Man füge das Reagens nur in kleinen Portionen zu und prüfe die Filtrate stets durch Zusatz eines Tropfens des Reagens.

3. Die Niederschläge müssen sorgfältigst ausgewaschen werden.

4. Wenn ein Körper durch den Gang gefunden ist, so unterlasse man nie, Controlversuche anzustellen.

5. Die Filtrate, welche nach Behandlung einer Substanz mit den Gruppenreagentien bleiben, prüfe man stets durch Verdampfen und Glühen auf dem Deckel des Platintiegels auf feuerbeständige Bestandtheile. Ist ein Filtrat frei von feuerbeständigen Körpern, so braucht es keiner weiteren Untersuchung mehr unterworfen zu werden.

Gruppe I.

Ansäuern. Man säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure an, wenn sie nicht schon durch NO^3H oder SO^4H^2 sauer ist.

Dabei kann $PbCl^2$, AgCl, HgCl, ferner SiO^3H^2, BO^3H^3, As^2O^3, SbO^4H^3, unter Umständen auch Schwefelmetalle, Cyan- und Ferrocyanmetalle und Schwefel ausfallen.

$PbCl^2$, AgCl und HgCl

trennt und erkennt man nach dem Auswaschen folgendermassen. Man kocht den Niederschlag zweimal mit 30 Th. Wasser, filtrirt heiss, $PbCl^2$ geht in Lösung. Den Rückstand behandelt man auf dem Filter mit einigen Tropfen Ammoniak. AgCl geht in Lösung und scheidet

sich aus dem Filtrate auf Zusatz von NO^3H aus. Ist HgCl zugegen, so bleibt es als schwarzes Pulver auf dem Filter.

Eine Probe der Lösung trocknet man zur Prüfung auf Kieselsäure ein, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, verdampft und nimmt letztere mit verdünnter Salzsäure auf. Ist Kieselsäure in Lösung, so scheidet sie sich aus, kann nach Reaction § II, dβ (Seite 101) nach dem Auswaschen und Glühen erkannt werden und wird dann, ehe man weiter geht, aus der ganzen Flüssigkeit entfernt. **20. Kieselsäure.**

Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (C).

Die angesäuerte Flüssigkeit (A) gibt man in ein Becherglas, stellt dieses in ein Dampfbad und leitet H^2S bis zur Sättigung ein. Ist As vorhanden, so muss das Einleiten einige Stunden fortgesetzt werden, sonst ist die Fällung meist in viel kürzerer Zeit vollständig. Hg fällt aus sehr saurer Lösung sehr schwer, ebenso Pb. Nach der Ausfällung lässt man erkalten, sättigt die Flüssigkeit nochmals mit H^2S und filtrirt. Das Filtrat bezeichnet man mit (B), den Niederschlag mit (C).

Durch H^2S fallen aus salz- und salpeters. Lösung und davon sind

in Schwefelammon löslich (D)	in Schwefelammon unlöslich (E)
Sb^2S^3, Sb^2S^5 orange	HgS, Ag^2S, PbS, CuS schwarz
As^2S^3, As^2S^5 gelb	CdS gelb
SnS braun	Bi^2S^3 braun
SnS^2 gelb	
Au^2S^3, PtS^2 schwarzbraun	

Der Niederschlag (C) wird auf dem Filter mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig gewaschen. Das Filtrat (B) wird aufbewahrt und, wenn es noch feuerbeständige Substanzen enthält, nach Gruppe II weiter behandelt.

Vorprüfung.

Eine Probe des Niederschlages (C) wird in einem Reagensglase mit einer Mischung aus gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser erwärmt und filtrirt. Cu geht in Lösung. Man

setzt Ammoniak zu bis zur stark alkalischen Reaction und filtrirt, wenn nöthig. Bei Gegenwart von grösseren Mengen von Cu erscheint die Flüssigkeit blau. Man neutralisirt mit Essigsäure und versetzt mit einem Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalze. Selbst bei Anwesenheit von Spuren von Kupfer erhält man einen mehr oder weniger rothbraunen Niederschlag. Findet man Cu, so benutzt man zu der folgenden Behandlung Schwefelkalium, statt des unten vorgeschriebenen Schwefelammoniums, da CuS in $(NH^4)^2S$ etwas löslich ist.

Eine zweite Probe des Niederschlags behandelt man mit Schwefelammonium im Reagensglase. Tritt völlige Lösung ein, so kann man direct die für (D) angegebenen Versuche machen, sonst behandelt man den ganzen Niederschlag mit Schwefelammonium.

Nieder-schlag (C).

Behandlung des Niederschlages (C) mit $(NH^4)^2S$.

Man nimmt den Niederschlag mit der Federfahne vom Filter in ein kleines Becherglas, stellt das letztere unter den Trichter, welcher das Filter enthält, giesst durch das Filter 5 cc Ammoniak und dann, wenn das Ammoniak abgelaufen ist, wenig (5 cc) von erwärmtem, gelben Schwefelammonium nach (auf 0,1 trockene Schwefelmetalle braucht man nur 5 cc Schwefelammon; SnS^2 und As^2S^3 lösen sich in Ammoniak, SnS nur in schwefelhaltigem Schwefelammonium).

Das Becherglas mit dem Niederschlage erwärmt man schwach und bringt den Rückstand auf das Filter zurück. Man wäscht ihn sorgfältig mit verdünntem gelben Schwefelammon und dann mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Das Waschwasser verwirft man. Den Rückstand (E) untersucht man wie bei (E) angegeben, das Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction und erwärmt, bis kein H^2S mehr entweicht. Der ausgeschiedene Niederschlag (D) wird weiter wie folgt untersucht.

In $(NH^4)^2S$ löslicher Antheil. Niederschlag (D).

Nieder-schlag (D).

Der Niederschlag (D) kann aus reinem Schwefel bestehen und ist dann rein weiss und pulverig. Er muss sich unter diesen Umständen nach dem Auswaschen mit absol. Alkohol völlig in Schwefelkohlenstoff lösen. Geschieht letzteres, so braucht man ihn nicht weiter zu untersuchen.

Ist der Niederschlag nicht rein weiss, sondern roth oder gelb (Spuren von Cu können ihn auch rothbraun oder schwärzlich färben und flockig machen), so erwärmt man ihn gelinde mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat (etwa 25 cc) und filtrirt vom Rückstande (F) ab.

21. Arsen.

As geht in Lösung; Sn und Sb bleiben zurück (F). Ob die Lösung As enthält prüft man in folgender Weise. Man versetzt die Lösung mit etwas Schwefelwasserstoff, übersättigt sie dann mit Salzsäure und filtrirt das eventuell ausgeschiedene Schwefelarsen ab. Der Niederschlag wird von dem durchstochenen Filter mit erwärmter Salzsäure, welcher man ein Körnchen chlorsaures Kali zugesetzt hat, in ein Reagensglas gespült und bis zur völligen Lösung erwärmt. Man macht mit Ammoniak alkalisch, filtrirt und versetzt mit Magnesiamixtur. Es fällt arsensaure Amoniakmagnesia, welche man noch näher prüfen kann.

Rückstand (F).

Den Rückstand (F) von Sn und Sb untersucht man folgendermassen. Man löst die Schwefelmetalle ebenfalls durch Salzsäure und chlorsaures Kalium, bringt einen Tropfen der Lösung auf ein Platinblech und legt ein Körnchen Zink hinein. Es entsteht bei Anwesenheit von Sb ein schwarzbrauner Fleck von metallischem Sb. **22. Antimon.** Einen Theil der Lösung erwärmt man mit Eisendraht so lange, bis die Lösung fast farblos (hellgrün) ist, wobei sich das Sb theilweise abscheidet. Man filtrirt dann ab, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung. Es scheidet sich, wenn Zinn zugegen ist, Quecksilberchlorür als weisses Pulver, oder metallisches Quecksilber ab. $SnCl^2 + HgCl^2 = 2HgCl + SnCl^4$. **23. Zinn.**

In $(NH^4)^2S$ unlöslicher Theil (E).

Rückstand (E).

Man bringt mit der Federfahne den gut ausgewaschenen Niederschlag vom Filter in ein Becherglas; den letzten Rest löst man durch Uebergiessen mit erwärmter chlorfreier, concentrirter Salpetersäure vom Filter ab und bringt auch diese Lösung in das Becherglas. Man erwärmt eine Zeit lang auf dem Dampfbade. Bleibt hierbei ein Rückstand (Ea), so filtrirt man die Lösung (Eb) davon ab, untersucht dieselbe, wie unten angegeben, wäscht den Rückstand (Ea) gut aus und prüft ihn wie folgt.

Der Rückstand (Ea).

Rückstand (Ea).

Er kann enthalten HgS, (Hg^2S), S, SO^4Pb (PtS^2) (wenn Hg als Hg^2S gefällt ist, wird es durch Kochen mit Salpetersäure weiss).

24. Quecksilber. HgS. Man löst eine Probe des Niederschlages in möglichst wenig Königswasser und theilt die Lösung in zwei Theile. Den einen Theil versetzt man mit Natronlauge, bis eben ein Niederschlag entsteht und löst den letzteren wieder mit möglichst wenig Salzsäure auf. Zu der neutralen Lösung setzt man tropfenweise Jodkalium zu. Es entsteht ein Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher im Ueberschuss des JK löslich ist. Den zweiten Theil dampft man etwas ein, setzt einen Tropfen auf eine blanke Kupfermünze und legt ein Stückchen Zink in den Tropfen. Quecksilber amalgamirt das Kupfer. Den Rest der Lösung versetzt man mit überschüssigem Zinnchlorür. Hg wird metallisch abgeschieden.

SO^4Pb. Das schwefelsaure Blei ist weiss und löst sich in basisch weinsaurem Ammonium. Aus dieser Lösung ist es als gelbes Bleichromat durch Kaliumchromat fällbar.

S. Schwefel ist gelb oder grau, verbrennt mit blauer Flamme (unter Zurücklassung eventuell eingeschlossener Metalle) und löst sich in Schwefelkohlenstoff.

Lösung (Eb).

Die Lösung (Eb).

Die Lösung kann enthalten Pb, Ag, Bi, Cu, Cd.

Man versetzt die Lösung, aus welcher man die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen ganz vertreiben muss (SO^4Pb ist in NO^3H löslich), mit verdünnter Schwefelsäure im Ueber-
25. Blei. schuss. Es fällt SO^4Pb.

Das weisse Bleisulfat wird abfiltrirt, ausgewaschen und folgendermassen weiter geprüft:

Man setzt ein Kryställchen weinsaures Ammonium und etwas (3 Tropfen) Ammoniak zu dem SO^4Pb, dann ein paar Cubiccentimeter Wasser und schüttelt bis zur Lösung. Die Lösung theilt man in zwei Theile, den einen versetzt man mit einer Lösung von rothem chroms. Kalium, wodurch gelbes chroms. Blei ausgefällt wird, $Cr^2O^7K^2 + SO^4Pb = CrO^4Pb + CrO^3 + SO^4K^2$; den anderen Theil säuert man mit Essigsäure an und fügt dann Jodkaliumlösung zu. Es entsteht ein gelber Niederschlag von Bleijodid (PbJ^2).

26. Silber. Die vom SO^4Pb abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt. Es fällt AgCl.

Das Chlorsilber ist weiss und färbt sich am Lichte violett. Es löst sich in Ammoniak. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure, bis sie sich eben trübt (vom wieder

ausgeschiedenen AgCl), so giebt saures chromsaures Kalium einen rothen Niederschlag in der Flüssigkeit. Ein Körnchen der Substanz hinterlässt, auf dem Kohlenstäbchen erhitzt, metallisches Silber.

Die vom AgCl abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Es fällt BiO^3H^3.

Man löst den Niederschlag, nach dem Auswaschen, mit **27. Wismuth.** möglichst wenig Salzsäure vollständig vom Filter, setzt zu einigen Tropfen der Lösung 10 cc concentrirte Kalilauge und dann eine Mischung von 20 Tropfen Zinnchlorürlösung mit einer Menge Kalilauge, die genügt, den anfangs entstehenden Niederschlag wieder aufzulösen. Es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag oder eine schwarzbraune Färbung, welche von Wismuthoxydul, BiO, herrührt.

Man lässt einige Tropfen der Lösung in etwa 4 cc Wasser fallen. Es entsteht eine weisse Trübung oder ein Niederschlag von BiOCl.

Cu. Ist die vom Wismuth abfiltrirte Lösung blau gefärbt, **28. Kupfer.** so ist Kupfer darin enthalten. Einen Theil der Lösung neutralisirt man in jedem Falle mit Salzsäure und versetzt mit einem Tropfen Ferrocyankalium. Es fällt rothbraunes Ferro- **29. Cadmium.** cyankupfer, $\overset{\prime\prime}{F}eCy^6Cu^2$.

Den Rest der Lösung versetzt man, wenn Cu vorhanden, mit so viel KCN, dass gerade Entfärbung der Lösung eintritt und leitet dann Schwefelwasserstoff ein. Es fällt CdS. Fehlt Cu, so ist der Zusatz von KCN überflüssig.

Das gelbe CdS ist in Schwefelsäure (1 Theil $SO^4H^2 + 5$ Theile H^2O) beim Erwärmen löslich.

Gruppe II.

Hat das Filtrat (B) beim Verdampfen und Glühen einen Rückstand auf dem Platinbleche hinterlassen, so behandelt man es weiter wie folgt.

Entfernung der Phosphorsäure.

Fand man bei der Vorprüfung (§ I, F) Phosphorsäure oder hatte man Zinn in der vorigen Gruppe und findet man jetzt, bei Prüfung eines Theiles des etwas concentrirten Filtrates (B) durch Ammoniummolybdat (viel HCl und organische Substanzen hindern die Reaction), PO^4H^3, so entfernt man vor der weiteren Prüfung des Filtrates (B) die letztere auf folgende Weise.

Befindet sich Salzsäure in der Lösung, so verdampft man dieselbe völlig zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit concentrirter Salpetersäure und erhitzt, bis alles Cl ausgetrieben ist; dann fügt man zu der Flüssigkeit noch eine genügende Menge Salpetersäure und 2—5 g Zinnfolie. Sobald das Zinn ganz in weisse Metazinnsäure übergegangen ist, verdampft man unter fortwährendem Umrühren zur Trockne, bringt die Masse in eine Reibschale, reibt sie fein und zieht mit durch Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser aus.

Man filtrirt ab, dampft das Filtrat mit Salzsäure ein, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen und fällt aus der schwach sauren Lösung Pb und Cu (aus dem Zinn stammend) durch Schwefelwasserstoff aus.

Die so von PO^4H^3 befreite Lösung behandelt man weiter nach Gruppe II.

Bemerkungen. Hat man in Filtrat (B) von vornherein Salpeters. oder Schwefelsäure, so kann man natürlich gleich NO^3H und Sn hinzufügen.

Durch das Zinn kommt stets etwas Fe in die Lösung (B) und man muss deshalb durch sulfocyansaures Kali oder Blutlaugensalz das ursprüngliche Filtrat (B) auf Fe vorprüfen.

Auch auf Ba muss man unter Umständen mit SO^4H^3 die Lösung (B) vorprüfen, ehe man mit Sn und NO^3H behandelt.

Entfernung der organischen Säuren.

Hat man Säuren aus der Gruppe 2 und 3 des Cap. IV in der Flüssigkeit anzunehmen, so mengt man den trocknen Rückstand mit 5 Th. salpetersaurem Ammon und trägt die Masse messerspitzenweise in einen geräumigen Porcellantiegel ein, auf dessen Boden sich etwas schmelzendes Ammoniumnitrat befindet. Die ganze Behandlung wird über der gewöhnlichen Gasflamme ausgeführt.

Die Schmelze löst man in Wasser oder Säuren und behandelt sie weiter nach der folgenden Anleitung.

Die organischen Säuren müssen entfernt werden, weil der Verlauf der Reactionen durch sie beeinflusst wird.

Ebenso wie diese Säuren werden alle anderen organischen Substanzen zerstört, welche nicht in diesem Gange vorgesehen sind, z. B. Gummi, Dextrin, Zucker, Alkaloide, ehe man zur Fällung durch Schwefelammonium schreitet.

Entfernung des Cyan.

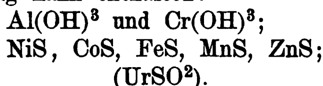
Hat man bei der Vorprüfung § I, 7 Blausäure gefunden, so verdampft man eine grössere Probe der Lösung und versucht, ob man in derselben jetzt noch CNH nachweisen kann. Ist dieses der Fall oder hat man die Gegenwart von $\overset{'''}{Co}(CN)^6K^3$ zu vermuthen, so muss man das Cyan erst durch SO^4H^2 zerstören, ehe man untersucht. **30. Cyanwasserstoff.**

Man verdampft die Hälfte der Flüssigkeit zur Trockne und behandelt die trockne Masse mit einem Gemische von 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser in einer Porcellanschale, verjagt die Schwefelsäure zum grössten Theil, nimmt den Rückstand mit Wasser und Salzsäure auf und untersucht die Lösung nach dem Gange der Gruppe II weiter. Treten bei dieser Behandlung des Rückstandes rothbraune Dämpfe auf, welche CrO^2Cl^2 sein könnten, so muss man einen Theil des nicht mit Schwefelsäure erhitzten Rückstandes oder die Ursubstanz besonders auf Chrom prüfen (durch Schmelzen mit NO^3K und CO^3Na^2).

Niederschlag (G′) durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak.

Man versetzt die Lösung mit Salmiak (um die Fällung der Mg zu verhindern), fügt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, wärmt im Dampfbade an und setzt nach und nach Schwefelammonium zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Der Niederschlag kann enthalten:



$Al(OH)^3$ und $Cr(OH)^3$;

NiS, CoS, FeS, MnS, ZnS;

$(UrSO^2)$.

Man filtrirt von dem Niederschlag das Filtrat (G) ab.

Das Filtrat (G) wird zur Untersuchung für die nächste Gruppe zurückgestellt. Ist es braun gefärbt, so kann es noch NiS in Lösung enthalten; in diesem Falle säuert man es schwach mit Essigsäure an, erwärmt etwas und fügt den entstehenden Niederschlag zu den obigen Schwefelmetallen und Metalloxyden (Niederschlag [G′]).

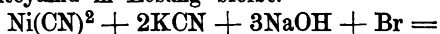
Der Niederschlag (G′) wird sorgfältig mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und vom Filter mit Schwefelwasserstoffwasser in ein grösseres Reagensglas gebracht. **Niederschlag (G′).**

Auf 3 Theile Schwefelwasserstoffwasser fügt man dann 1 Theil Salzsäure zu und schüttelt das Gemisch eine Zeit lang.

Rückstand (H). Es bleibt ungelöst NiS und CoS (**H**).

31. Cobalt. Co wird erkannt, wenn man eine Probe des Niederschlages in dem Oehre eines Platindrahtes mit Borax schmilzt. Ist Co zugegen, so wird die Perle blau gefärbt (Bei Gegenwart von viel Ni ist die Blaufärbung erst in der Reductionsflamme zu erlangen).

32. Nickel. Ni erkennt man durch Lösung der Schwefelmetalle in Königswasser, Verdampfen der überschüssigen Säuren, Neutralisation der Lösung mit kohlensaurem Natrium (bis zur schwachen Trübung), Zufügen von KCy bis zur Lösung (kein Ueberschuss), Kochen, Zugeben von Natronlauge, Zusatz von Bromwasser und Erwärmen. Bei Gegenwart von Nickel entsteht ein schwarzer Niederschlag von Nickelhydroxyd, während Co eventuell als Kaliumkobaltcyanid in Lösung bleibt.




$$Ni(CN)^2 + 2KCN + 3NaOH + Br =$$
$$Ni(OH)^3 + 2NaCN + 2KCN + NaBr.$$

Will man das Co isoliren, so kann man das Filtrat, aus welchem das Nickel gefällt ist, welches also $(Co(CN)^3+3KCN)$ enthält, mit Salpetersäure fast völlig neutralisiren, die Lösung dann mit möglichst neutralem Quecksilberoxydulnitrat fällen und das ausfallende Kobaltcyanidquecksilber auf einem Filter gut auswaschen und trocknen. Nach dem Trocknen glüht man an der Luft, wonach Kobaltoxydoxydul zurückbleibt, welches man in salpetersaures Salz verwandeln und mit salpetrigs. Kalium, mit Oxalsäure, Kalilauge etc. prüfen kann.

Lösung (J). Die salzsaure Lösung (**J**), welche Fe, Mn, Zn, Al, Cr enthalten kann, versetzt man mit Bromwasser bis zur Uebersättigung, erwärmt im Dampfbade, neutralisirt die noch bromhaltige Lösung mit kohlensaurem Natrium (kleiner Ueberschuss von CO^3Na^2) und filtrirt. Der Niederschlag (K) wird

33. Chrom. zurückgestellt und das Filtrat, welches nur **Cr** als Chromsäure enthält, weiter wie folgt untersucht.

Man neutralisirt das Filtrat möglichst genau durch Essigsäure (2 Tropfen Ueberschuss von Säure), verdampft zur Hälfte, erhitzt im Dampfbade und fällt mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum. Man erhält so einen gelben oder gelblichen Niederschlag von CrO^4Ba. (Sind nur Spuren von Chrom da, so kann man sie im ursprünglichen Filtrat erkennen, wenn man dasselbe etwas eindampft, mit Salzsäure stark ansäuert, und in kleinen Portionen zu einer mit Aether überschichteten

Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, die sich in einem Reagensglase befindet). Die Wasserstoffsuperoxydlösung stellt man dar, indem man eine Messerspitze voll Baryumsuperoxyd mit verdünnter Salzsäure übergiesst. Dem Niederschlag von chromsaurem Baryum ist immer schwefelsaures Baryum beigemischt, und er erscheint deshalb meist nur hellgelb. Ist nur SO^4Ba gefallen, so ist er ganz weiss. Man kocht den Niederschlag mit etwas heisser Salzsäure aus und erhält so eine gelbe Lösung von chromsaurem Baryum. Kocht man die Lösung mit Alkohol, so wird sie grün. Versetzt man die grüne Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss, so wird sie roth und scheidet einen graugrünen Niederschlag aus.

Im Niederschlag (K) ist also noch Fe, Mn, Zn, Al enthalten. Man löst den Niederschlag in heisser Salzsäure, setzt Chlorammonium zu, erwärmt im Dampfbade und fällt mit Ammoniak. Entsteht ein rein weisser Niederschlag, so ist nur Thonerde zugegen. Entsteht ein brauner Niederschlag, so kann derselbe auch Fe enthalten. Niederschlag (K).

Man löst den Niederschlag dann mit Salzsäure vom Filter und prüft einen Theil der Lösung mit gelbem Blutlaugensalz und mit Rhodanammonium. Ersteres gibt einen blauen Niederschlag, letzteres Rothfärbung, wenn Fe zugegen. Man fällt nun aus dem Rest der Lösung das Eisen durch einen Ueberschuss von reinem (mit Alkohol gereinigtem) Aetzkali aus, filtrirt von dem Eisenoxyd ab und fällt die im Filtrat gelöste Thonerde, indem man der kalihaltigen Lösung Chlorammonium zusetzt und kocht. Die Thonerde wäscht man gut aus und prüft sie, wie § II (S. 102) unter Vorversuch f angegeben, weiter. 34. Eisen. 35. Aluminium.

Das Filtrat von der Fällung durch Ammoniak enthält eventuell noch Mn und Zn.

Man säuert das Filtrat mit Essigsäure an und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Das Zink fällt als weisses Schwefelzink aus. Man filtrirt ab, löst in Salzsäure, kocht und fällt mit möglichst wenig kohlensaurem Natrium das Zink als basisch kohlensaures Zinkoxyd. Man bringt den Niederschlag (wie bei Thonerde angegeben) in das Oehr eines Platindrahtes und glüht. Er ist heiss gelb, beim Erkalten weiss und nimmt nach Befeuchten mit Cobaltlösung und Glühen eine grüne Farbe an. 36. Zink.

Das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung enthält noch Mn. 37. Mangan.

Man macht mit Ammoniak alkalisch, fügt etwas Schwefel-

ammonium zu und fällt das Mn als fleischfarbiges oder graugrünes Schwefelmangan aus. Man wäscht den Niederschlag sorgfältigst, löst einen Theil davon in Salpetersäure, verdünnt, kocht, fügt etwas Mennige hinzu und kocht wieder. Nach dem Absitzen erscheint die Flüssigkeit roth durch gebildete Uebermangansäure. Das Absorptionsspectrum dieser Säurelösung ist sehr charakteristisch.

Einen anderen Theil schmilzt man mit etwa dem dreifachen Gewichte CO^3Na^2 und wenig NO^3K auf dem Platinbleche. Die erkaltete Schmelze erscheint grün von MnO^4Na^2.

Gruppe III.

Filtrat (G). Hat das Filtrat (G) beim Verdampfen und Glühen auf dem Platinbleche einen Rückstand hinterlassen, so versetzt man es mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, kocht bis aller H^2S ausgetrieben, dampft etwas ein und filtrirt. Zum Filtrat fügt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt mit heisser Ammoniumcarbonatlösung. Ist genügend Ammoniumcarbonat zugesetzt (einen Ueberschuss vermeidet man möglichst), so nimmt man sofort vom Feuer und lässt erkalten. Den entstehenden Niederschlag (L′) trennt man von der Flüssigkeit (L).

Niederschlag (L′) durch kohlensaures Ammonium bei Gegenwart von Chlorammonium und freiem Ammoniak.

Niederschlag (L′). Der Niederschlag (L′) kann CO^3Ba, CO^3Sr, CO^3Ca enthalten. Man löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, verdampft die Lösung in einem kleinen Porcellantiegel völlig zur Trockne, zerreibt den Rückstand sorgfältig mit einem Glasstabe zu Pulver und fügt absoluten Alkohol hinzu. Man macerirt einige Minuten damit und bringt auf ein Filterchen, welches man dann mehrmals mit Alkohol wäscht.

38. Calcium. Es geht $(NO^3)^2Ca$ in Lösung.

Man verdampft die Lösung, bringt eine Kleinigkeit des Rückstandes auf dem Platindrahte, mit etwas Salzsäure befeuchtet in die Flamme und beobachtet die Färbung der letzteren. **Ca** färbt orange. Den Rest der Substanz löst man in Wasser und prüft eine Portion mit Gypslösung. Letztere darf keinen Niederschlag erzeugen. Eine andere Portion gibt,

nachdem sie mit Ammoniak alkalisch gemacht ist, mit oxalsaurem Ammonium einen Niederschlag von Calciumoxalat.

Der Rückstand (M), aus $(NO^3)^2Ba$ und $(NO^3)^2Sr$ bestehend, welcher blieb, wird in einem Porcellantiegel geglüht und in Salzsäure gelöst; die Lösung wird verdampft und das Zurückbleibende mit heissem Alkohol extrahirt. Es geht jetzt $SrCl^2$ in Lösung. $BaCl^2$ bleibt zurück. Man verdampft die alkoholische Lösung des $SrCl^2$ und prüft den Rückstand in der Flamme. Strontiumsalze färben dieselbe roth. Die Reaction des Sr tritt zuerst auf; wenn zugleich etwas Baryumsalz in Lösung gegangen sein sollte, dann erscheint erst die grüne Färbung, welche durch Ba hervorgerufen wird. Den Rest löst man in Wasser und prüft die Lösung mit folgenden Reagentien. Saures chromsaures Kalium gibt keine Fällung. Eine Lösung von SO^4Sr gibt keinen Niederschlag. Gypslösung erzeugt nach längerer Zeit einen Niederschlag. Rückstand (M). 39. Strontium.

Den Rückstand von $BaCl^2$ löst man in Wasser. In dieser Lösung bringt Gypslösung und eine Lösung von schwefelsaurem Strontian sofort, ebenso saures chromsaures Kalium einen Niederschlag hervor. Die Flamme färbt $BaCl^2$ hellgrün. 39a. Baryum.

Gruppe IV.

Das Filtrat (L) kann Mg, K, Na, Li enthalten (Prüfen durch Verdampfen und Glühen). Filtrat (L).

Nachweisung des Magnesiums.

Man dampft die Lösung (L) auf ein Drittel ihres Volumens ein, setzt zu etwa 5 cc derselben 2,5 cc Ammoniak und einige Tropfen phosphorsaures Natrium, erwärmt etwas und stellt bei Seite.

Ist **Mg** vorhanden, so scheidet sich, vorzüglich wenn man die Glaswandung mit einem Glasstäbchen reibt, sofort oder nach einiger Zeit ein Niederschlag von $PO^4Mg(NH^4) + 6H^2O$, phosphorsaurer Ammon-Magnesia, aus. 40. Magnesium.

Nur dann, wenn der Niederschlag krystallinisch ist, darf man ihn als Magnesia ansprechen. Ist er flockig, so könnte er aus phosphors. Calcium bestehen, welches aus (bei unzweckmässig ausgeführter Fällung (Gruppe III) mit $CO^2(NH^4)^2$ in Lösung gegangenem) CO^3Ca^2 entstanden sein könnte. Man löst eine Probe des Niederschlags (0,05 g), wenn er nicht krystal-

linisch ist, ($AlPO^4$ kann auch fallen und ist an der Unlöslichkeit in Essigsäure zu erkennen), in 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 5 cc Wasser, setzt 5 cc 95 % igen Spiritus zu und erwärmt. Reine phosphors. Ammonmagnesia gibt eine klare Flüssigkeit; phosphors. Calcium scheidet sich grösstentheils als Gyps aus. Den Rest des Niederschlages löst man in Wasser und Schwefelsäure und fällt wieder durch wenig Ammoniak. Reines Magnesiumsalz fällt dann gewöhnlich krystallinisch.



Fig. 8.

Man verdampft nun weiter die Lösung (L) zur Trockne, vertreibt die Ammoniumsalze durch Glühen in einer Porzellanschale, lässt erkalten, spült mit etwas Wasser und Salzsäure die rückständigen Salze zusammen und trocknet und glüht nochmals, um jede Spur von Ammoniumsalz zu vertreiben, löst zuletzt in wenig Wasser und filtrirt.

Den neutralen Rückstand der Chloride:

KCl, NaCl, LiCl

prüft man zuerst, indem man eine Kleinigkeit desselben in das Oehr eines Platindrahtes bringt, mit etwas Salzsäure befeuchtet und an den Grund einer farblosen Gasflamme, in den äussersten Saum der letzteren hält.

Ist Li zugegen, so erscheint die Flamme eine kürzere oder längere Zeit carminroth. Natrium verdeckt die Färbung leicht. Im Spectroscop sieht man eine sehr charakteristische rothe Linie (Fig. 8, Li α).

Ist K vorhanden, so erscheint die Flamme bei Betrachtung durch ein ge-

nügend dickes Kobaltglas (welches die Na-Färbung auslöscht) stets roth. Bei directer Betrachtung einer reinen Kaliumflamme erscheint dieselbe hell violett (Spectrum Fig. 8 K).

Ist Na zugegen, so erscheint die Flamme bei directer Betrachtung gelb gefärbt. Die Natriumlinie fällt mit der Linie D des Sonnenspectrums zusammen und ist fast stets sichtbar, wenn man einen Körper der spectroscopischen Prüfung unterwirft (Spectrum Fig. 8 Na).

Zur genaueren Charakterisirung der drei Körper verfährt man weiter wie folgt.

Entfernung der Magnesiumsalze, wenn Li vorhanden.

Nur wenn Li vorhanden ist, entfernt man vorerst die Magnesia. Man setzt Barytwasser zu der Lösung bis zur stark alkalischen Reaction und kocht einige Minuten. Der Niederschlag (welcher aus Magnesiumhydroxyd und vielleicht auch aus SO^4Ba besteht) wird abfiltrirt. Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak versetzt und dann mit kohlensaurem Ammon der überschüssige Baryt ausgefällt. Man filtrirt, verjagt wie oben die Ammoniumsalze durch Verdampfen und Glühen, löst die rückständigen kohlensauren Alkalien in etwas Salzsäure, filtrirt und verdampft zur Trockne.

Um das Li von K und Na zu trennen, extrahirt man das zu Pulver zerriebene Salzgemisch nach Zusatz eines Tropfens HCl mit einem Gemisch von gleichen Volumen absolutem Alkohol und möglichst wasserfreiem Aether in der Kälte. Es geht fast nur Li in Lösung. Man dampft ein, nimmt mit Wasser auf und versetzt die kochende Lösung mit CO^2Na. Es fällt CO^3Li^2. **41. Lithium.**

Um K nachzuweisen, versetzt man einen Theil der möglichst concentrirten Lösung der Chloride mit einer gesättigten Lösung von saurem weinsaurem Natrium. Es entsteht ein Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium, nach kurzem oder **42. Kalium.** längerem Stehen der Lösung.

Platinchlorid gibt mit dem Kaliumsalze einen Niederschlag ($PtCl^4 + 2KCl$) von Kaliumplatinchlorid, vorzüglich, wenn man Alkohol zusetzt.

Kieselfluorwasserstoff fällt Kalium als weissen, durchscheinenden Niederschlag.

Um Na näher nachzuweisen, versetzt man die concentrirte Lösung der Chloride mit Platinchloridlösnng (etwa auf 1 Theil der Salze 3 Th. $PtCl^4 + 8aq$) und dem 2fachen Volumen absolutem Alkohol und lässt $^1/_4$ Stunde stehen. Man filtrirt vom ($PtCl^4 + 2KCl$) ab, verdampft das Filtrat, glüht es in einem

Platintiegel und zieht die Schmelze mit Wasser aus. Der Auszug wird filtrirt und hinterlässt nach dem Verdampfen Chlornatrium in würfelförmigen Krystallen. Eine Lösung der letzteren kann noch mit metaantimonsaurem Kalium geprüft werden.

§ IV. Aufsuchung der Säuren.

Auskochen mit CO^3Na^2.

Saure, neutrale und alkalische Lösungen versetzt man mit soviel CO^3Na^2 (welches von Cl und SO^4H^2 frei sein muss), dass eine kleiue Menge (1 g) desselben unzersetzt in der Flüssigkeit bleibt, erhitzt 5 Minuten lang zum Sieden, filtrirt, wenn ein Niederschlag entsteht, und prüft die Lösung, wie unten angegeben, auf Säuren. In Wasser völlig lösliche Substanzen behandelt man ebenso. In Wasser unlösliche oder nur theilweise lösliche Körper pulverisirt man sehr fein und kocht 5 g des Pulvers mit 10 g (mit so viel, dass die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen noch alkalisch reagirt) krystallisirtem kohlensaurem Natrium und 80 g Wasser eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, filtrirt die erkaltete Lösung nach dem Absetzen und verwendet das Filtrat zu den folgenden Reactionen.

Die meisten Säuren gehen in Lösung, PO^4H^3, FlH, BO^3H^3, die in manchen Fällen nicht ausgezogen werden, sind in der Vorprüfung berücksichtigt, ebenso ClOH, welche beim Kochen in ClO^3H und HCl übergeht. Nur JH, BrH und ClH könnten der Beobachtung entgehen, wenn sie in der Ursubstanz als Silbersalze vorhanden sind. Man muss deshalb, wenn Ag nachgewiesen wurde, eine Probe der Substanz mit CO^3NaK im Reagensglase schmelzen, die Schmelze auskochen und im angesäuerten (mit NO^3H) Filtrate auf die Halogene mittelst NO^3Ag prüfen. Auch einige S-Metalle werden durch Lösung von CO^3Na^2 nicht zersetzt.

Prüfung der alkalischen Flüssigkeit.

I. Prüfung der alkalischen Flüssigkeit.

1. Man verdampft eine Kleinigkeit der Lösung zur Trockne und erhitzt das trockne Pulver auf dem Deckel eines Platintiegels erst zum schwachen, dann zum starken Glühen.

a) Die Probe schwärzt sich durch ausgeschiedene Kohle, welche bei weiterem und stärkerem Erhitzen verbrennt.

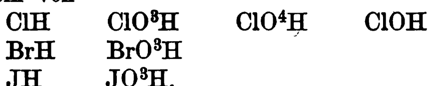
Deutet auf Weinsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Salicylsäure, Benzoesäure, Citronensäure.

Ist NO^3H, ClO^3H, ClO^4H^2 neben einer der oben genannten Säuren vorhanden, so tritt lebhafte Verbrennung ein. Die Ausscheidung von Kohle kann dann ausbleiben.

b) Die Schmelze erscheint nach stärkerem Glühen gelb oder grün.

Deutet auf Chromsäure, Schwefelwasserstoff (gelb) und eventuell auf Mangan etc.

c) Die Schmelze wird nach stärkerem Glühen in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Fällt AgCl, AgBr oder AgJ, so deutet dies auf das Vorhandensein von



ClH	ClO^3H	ClO^4H	$ClOH$
BrH	BrO^3H		
JH	JO^3H.		

Tritt keine Fällung ein, so ist auf die vorstehenden Säuren keine Rücksicht zu nehmen.

2. Man setzt, wenn durch Reaction 1 c Chlor gefunden wurde, eine Spur der eingedampften Lösung zu schwefelsaurem Anilin (Reaction Cap. VI, 7 c), um sie auf ClO^3H zu prüfen. **43. Chlorsäure.**

3. Eine Kleinigkeit der alkalischen Lösung wird nach Reaction Cap. VI, 13 c durch Fuchsinlösung auf NO^2H geprüft. **44. Salpetrige Säure.**

II. Prüfung der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung.

Der dritte Theil der noch übrigen Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte angesäuert.

Liegen Gemenge verschiedener Säuren vor, so können Wechselzersetzungen zwischen denselben eintreten, auf welche genau zu achten ist, da sie gewichtige Aufschlüsse über die Natur der in der Ursubstanz enthaltenen Säuren geben können. Entstehende Niederschläge sind zu untersuchen.

Als Niederschläge können beim Ansäuern hauptsächlich auftreten:

Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, Kieselsäure, Schwefel, Jod, Ferro- und Ferricyanmetalle, Schwefelmetalle.

Als Flüssigkeit kann sich ausscheiden:

Baldriansäure, welche Benzoesäure und Salicylsäure in Lösung halten kann.

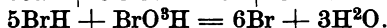
Die hauptsächlichsten Zersetzungen, welche zu berücksichtigen sind, sind die folgenden:

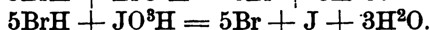
Die resultirenden Producte sind selbstverständlich je nach den Mengenverhältnissen der reagirenden Körper verschieden. Gewöhnlich wird einer oder der andere Körper im Ueberschuss

vorhanden sein und dann nach der Reaction noch erhalten bleiben oder mit dem primären Reactionsproducte weitere Umsetzungen eingehen.

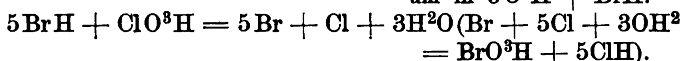
Reactionen bei Gegenwart von J, Br, Cl-Verbindungen.


$5JH + JO^3H = 6J + 3H^2O.$

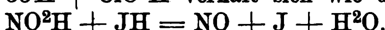

$5BrH + BrO^3H = 6Br + 3H^2O.$

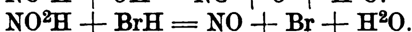

$5BrH + JO^3H = 5Br + J + 3H^2O.$

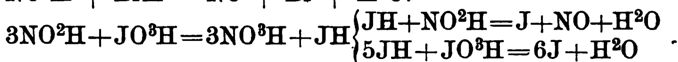
$JH + BrO^3H$ setzen sich beim Kochen in alkalischer Lösung um in $JO^3H + BrH.$


$5BrH + ClO^3H = 5Br + Cl + 3H^2O \; (Br + 5Cl + 3OH^2 = BrO^3H + 5ClH).$

$5JH + ClO^3H$ verhält sich wie die vorhergehende Mischung.

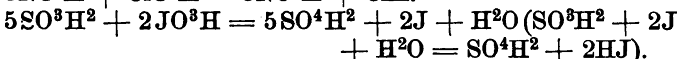

$NO^2H + JH = NO + J + H^2O.$


$NO^2H + BrH = NO + Br + H^2O.$


$$3NO^2H + JO^3H = 3NO^3H + JH \begin{cases} JH + NO^2H = J + NO + H^2O \\ 5JH + JO^3H = 6J + H^2O \end{cases}$$

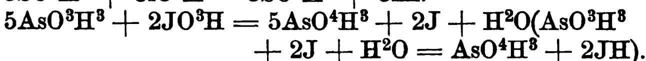
$3NO^2H + BrO^3H.$ Reaction wie beim Vorhergehenden.


$3NO^2H + ClO^3H = 3NO^3H + ClH.$

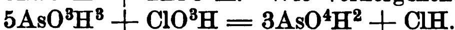

$5SO^3H^2 + 2JO^3H = 5SO^4H^2 + 2J + H^2O \; (SO^3H^2 + 2J + H^2O = SO^4H^2 + 2HJ).$

$5SO^3H^2 + 2BrO^3H.$ Reaction wie bei voriger Mischung.


$3SO^3H^2 + ClO^3H = 3SO^4H^2 + ClH.$

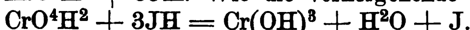

$5AsO^3H^3 + 2JO^3H = 5AsO^4H^3 + 2J + H^2O \; (AsO^3H^3 + 2J + H^2O = AsO^4H^3 + 2JH).$

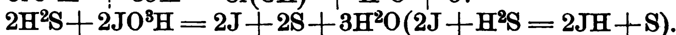
$5AsO^3H^3 + 2BrO^3H.$ Wie vorhergehende Reaction.


$5AsO^3H^3 + ClO^3H = 3AsO^4H^2 + ClH.$

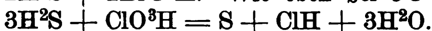

$AsO^4H^3 + 5BrH = AsBr^3 + 4H^2O + 2Br.$

$AsO^4H^3 + 5JH.$ Wie die vorhergehende Reaction.


$CrO^4H^2 + 3JH = Cr(OH)^3 + H^2O + J.$

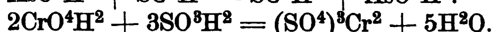

$2H^2S + 2JO^3H = 2J + 2S + 3H^2O \; (2J + H^2S = 2JH + S).$

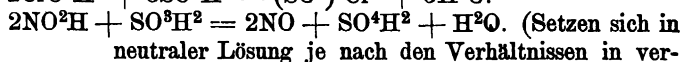
$2H^2S + 2BrO^3H.$ Wie oben bei $JO^3H.$


$3H^2S + ClO^3H = S + ClH + 3H^2O.$

Bei Abwesenheit von Br, Cl, J und bei Gegenwart von S-Verbindungen.


$AsO^4H^3 + SO^3H^2 = SO^4H^2 + AsO^3H^3.$

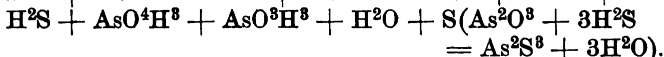

$2CrO^4H^2 + 3SO^3H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + 5H^2O.$

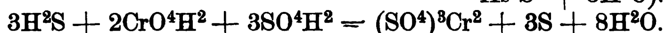

$2NO^2H + SO^3H^2 = 2NO + SO^4H^2 + H^2O.$ (Setzen sich in neutraler Lösung je nach den Verhältnissen in ver-

schiedener Weise um. Es entsteht sulfammons. Kalium, schwefels. Kalium etc.)

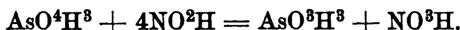

$2H^2S + SO^3H^2 = 3S + 3H^2O$. Sofortige Ausscheidung des S.

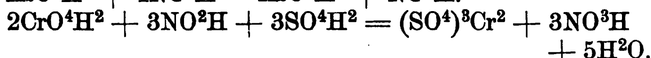

$H^2S + 3NO^2H = H^2S + 2NO^2H = 2NO + 2H^2O + S$.

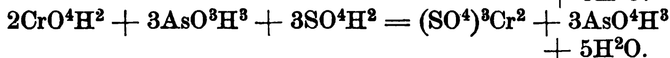

$H^2S + AsO^4H^3 + AsO^3H^3 + H^2O + S(As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 3H^2O)$.


$3H^2S + 2CrO^4H^2 + 3SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + 3S + 8H^2O$.

Bei Abwesenheit von Br, Cl, J, S und bei Anwesenheit von NO^2H.


$AsO^4H^3 + 4NO^2H = AsO^3H^3 + NO^3H$.


$2CrO^4H^2 + 3NO^2H + 3SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + 3NO^3H + 5H^2O$.


$2CrO^4H^2 + 3AsO^3H^3 + 3SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + 3AsO^4H^3 + 5H^2O$.

1. In eine Probe der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung, welche sich in einem Reagensglase befindet, werden einige Stückchen reines Zink gegeben. In den leeren Raum des Glases hängt man dann einen Streifen alkalisches Bleipapier und stellt eine Viertelstunde bei Seite. Tritt Schwärzung ein, so deutet dies auf SH^2, SO^3SH^2, SO^3H^2. Tritt keine Schwärzung ein, so ist keine dieser Säuren vorhanden.

SH^2 findet man durch Nitroprussidnatrium (Cap. VI, 6 a). **45. Schwefelwasserstoff.**

SO^3SH^2 findet man durch Salzsäure (Cap. VI, 16 a). **46. Thioschwefelsäure.**

Bei Gegenwart von SH^2 nach Cap. VI, 17).

SO^3H^2 findet man durch Zinksulfat und Nitroprussidnatrium (Cap. VI, 15 c).

2. Eine Probe untersucht man mit Eisenchlorid und mit Eisenvitriol auf Ferro- und Ferricyanwasserstoff. **47. Ferro- u. Ferricyanwasserstoff.**

3. Die übrige Menge der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung wird mit etwa 3 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und in einem Becherglase, welches im Dampfbade steht, erwärmt, bis alle CO^2 ausgetrieben ist.

Die entweichenden Gase sind auf SH^2, SO^2, N^2O^3, Cl, Br, J etc. zu prüfen. Man filtrirt, wenn nöthig und erhitzt eine Probe der Flüssigkeit in einem Reagensglase zum Sieden. **Prüfung auf organische Säuren.** Nach minutenlangem Sieden prüft man die Dämpfe der kochenden Flüssigkeit mit Lackmuspapier. Reagiren die Dämpfe sauer, **so können flüchtige organische Säuren vorhanden sein** (dann wird React. Cap. V, § I, G meistens auch ein positives Resultat ergeben haben!). In diesem Falle

destillirt man, wie Cap. IV E angegeben, die flüchtigen Säuren ab und prüft das Destillat auf:

48. Ameisens. Ameisensäure, 49. Essigs. Essigsäure, 50. Baldrians. Baldriansäure } Cap. IV, A, B, D.

51. Salicyls. Salicylsäure, 52. Benzoes. Benzoesäure } Cap. IV, M, N.

Salpetersäure, Salzsäure (JH, BrH, CNH) } Siehe dazu: Cap. IV, E, 3, 4, 5.

Bernsteinsäure kann in kleineren Mengen übergehen.

Den Rückstand der Destillation prüft man, wie sogleich anzugeben, auf organische Säuren der Gruppe II, Cap. IV.

Sind keine flüchtigen organischen Säuren vorhanden, so erwärmt man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung noch eine halbe Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers und unter Vermeidung des Eintrocknens in einer kleinen Schale auf dem Dampfbade, um alle Gase auszutreiben und benutzt diese Flüssigkeit in gleicher Weise wie eventuell den Rückstand von obiger Destillation zu folgenden Versuchen.

Prüfung auf organische Säuren der Gruppe II, Cap. IV. 4. a. Man prüft eine Probe der Lösung durch Versetzen mit 2 cc verdünnter Schwefelsäure und 1 Tropfen einer concentrirten Lösung von übermangans. Kalium, und schwaches Erwärmen. Bei Gegenwart von

Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, (auch Salicylsäure, Arsenigsäure) tritt Reduction ein.

b. Man neutralisirt eine kleine Probe mit CO^3Na^2, verdampft zur Trockne, mischt gut mit 2 Theilen saurem schwefelsaurem Kalium und erhitzt das Gemisch in einem trocknen Reagensgläschen. Man erwärmt zuerst schwach und entfernt das ausgetriebene Wasser mit einem Streifchen Filtrirpapier, dann erhitzt man stärker. Es treten die folgenden Reactionen ein:

Schmelze schwarz.

Aepfelsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure } Es entweichen eigenthümlich (empyreumatisch) riechende Dämpfe. Die Schmelze schwärzt sich oder es erscheint ein schwarzer oder dunkelbrauner Anflug an der Glaswandung über der Probe.

Schmelze gefärbt.

Ferro- und Ferricyanwasserstoff. Schmelze anfänglich grün, dann gelb, braunroth, beim Erkalten farblos. Es entweicht Cyanwasserstoff.

Chromsäure. Schmelze violett, beim Erkalten grünlich.

Schmelze farblos.

Benzoesäure. Sublimat und zum Husten reizende Dämpfe.

Salicylsäure. Ebenso und Phenolgeruch.

Cyanwasserstoff. Es entweicht Cyanwasserstoff.

Cyanquecksilber. Sublimat von Hg und $HgCN^2$.

Chlorsäure. } Gelbgrünes Gas.
Ueberchlorsäure. }

Salpetersäure. Braunrothe Dämpfe, bei stärkerem Erhitzen.

Bromsäure. Braunrothe Dämpfe.

Jodsäure. Violette Dämpfe.

Fluorwasserstoff. Farblose, das Glas ätzende Dämpfe.

Arsenigsäure. Sublimat.

Sprechen die Resultate der vorhergehenden Versuche für das Vorhandensein organischer Säuren der Gruppe II, so behandelt man das zweite Drittel der ursprünglichen Lösung genau nach der Angabe in Cap. IV, L, b. Man neutralisirt also mit Essigsäure, fällt mit Bleiacetat (das Filtrat wird zweckmässig auf NO^3H geprüft), zersetzt den Niederschlag mit H^2S und prüft das Filtrat auf

Weinsäure, **53. Weins.**
Citronensäure, **54. Citronens.**
Aepfelsäure, **55. Aepfels.**
Bernsteinsäure, **56. Bernsteins.**
Oxalsäure. **57. Oxals.**

Den Bleiniederschlag extrahirt man mit $CO^3(NH^4)^2$ und prüft den Auszug auf Schwefelarsen. Ist solches vorhanden, so war AsO^3H^3 oder AsO^4H^3 zugegen.

Lassen die Vorprüfungen Benzoesäure und Salicylsäure vermuthen, so säuert man, bei Gegenwart der oben genannten Säuren der Gruppe II, Cap. IV die **Ursubstanz** mit verdünnter Schwefelsäure stark an und schüttelt den Brei oder die Lösung mit Aether gut aus. Man verdampft die

Aetherlösung, wäscht den Rückstand mit Wasser und prüft ihn
58. Benzoes. auf freie Benzoesäure und auf
Salicyls. Salicylsäure.

5. Man prüft einen Tropfen der Lösung mit Brucin, eine Probe mit Jodkaliumkleister und Zink und eine mit Eisen-
59. Salpetersäure. vitriol auf Salpetersäure (nur die letzte Reaction ist völlig entscheidend; Brucinfärbung kann auch herrühren von ClO^3H, BrO^3H, JO^3H, CrO^4H^2).

6. Man neutralisirt den Rest der Flüssigkeit genau mit Aetznatron, dampft möglichst weit (so weit, dass sich beim Erkalten nichts ausscheidet) ein und fällt mit einer **möglichst wenig** sauren Eisenchloridlösung (krystallisirtes Salz in Wasser gelöst).

60. Arsensäure. Es fällt Arsensäure, Phosphorsäure } hellgelb } durch Auflösen in HCl und Prüfen mit H^2S näher zu charakterisiren.

Bernsteinsäure braun und schleimig, Benzoesäure fleischfarbig } nur bei Abwesenheit von Weinsäure etc.

(Borsäure nur in sehr concentrirter Lösung).

(Chromsäure gibt unter Umständen auch einen Niederschlag).

61. Salicylsäure. Salicylsäure gibt eine violette Färbung.

Der durch Eisenchlorid entstandene Niederschlag wird auf ein Filter (mit Platinconus) gebracht und an der Luftpumpe gut abgesaugt, nicht gewaschen, ein Theil davon feucht vom Filter in ein Schälchen gespült und darin eingetrocknet. Die trockne Substanz wird mit 2 Th. saurem schwefelsaurem Kalium gemischt und in einem Reagensglase vorsichtig zum Schmelzen erhitzt.

Benzoesäure gibt Sublimat von Benzoesäure.
Bernsteinsäure entwickelt zum Husten reizende Dämpfe.
Phosphorsäure entwickelt Schwefelsäuredämpfe.
Arsensäure gibt ein schwaches Sublimat von Arsenigsäure.

62. Benzoesäure. Aus dem Niederschlag der Benzoesäure kann dieselbe durch verdünnte Salzsäure leicht abgeschieden werden.

III. Prüfung der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung.

Eine grössere Probe des letzten Drittels der durch Auskochen der Ursubstanz mit kohlensaurem Natrium entstandenen

Flüssigkeit wird in der Kälte mit Salpetersäure schwach angesäuert und, wenn nöthig, filtrirt.

1. Die Hälfte der sauren Lösung „L" versetzt man so lange tropfenweise mit salpetersaurem Silber, bis kein Niederschlag „A" mehr auftritt. Das Filtrat „B" wird zurückgestellt:

Der Niederschlag kann enthalten:

Ag Cl
Ag Br
Ag J
Ag CN
JO^3 Ag
Br O^3 Ag.

Man filtrirt ihn ab und schüttelt ihn in einem Reagensglase mit Ammoniak, bis sich nichts mehr löst. Man filtrirt

— Jodsilber bleibt zurück — 63. Jodwasserstoff.

und setzt zum Filtrat noch eben so viel Ammoniak, als man zur Lösung verbraucht hat.

Man säuert die Lösung wieder mit Salpetersäure an und erhält einen Niederschlag von

Chlorsilber (eventuell jodsaures und bromsaures Silber, dann durch nochmaliges Fällen zu reinigen!),
Cyansilber,
Bromsilber,

in denen man Chlor und Brom nach Zersetzung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (siehe unten bei Jodsäure) nachweist. 64. Chlorwasserstoff. 65. Bromwasserstoff.

In der salpeters. Ammonium-haltigen Flüssigkeit ist enthalten

Jodsaures Silber
Bromsaures Silber.

Man concentrirt die Flüssigkeit durch Eindampfen, giesst sie in ein Reagensglas, setzt einige Zinkstückchen zu und lässt einige Minuten lang stehen. Die dann abgegossene Flüssigkeit prüft man auf Jod und Brom, die jetzt Jodsäure und Bromsäure anzeigen. 66. Broms. 67. Jodsäure.

Das Filtrat „B" wird genau und sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt (ist die Flüssigkeit zu alkalisch geworden, so hilft man mit etwas Essigsäure nach) und mit salpetersaurem Silber, so lange tropfenweise versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht.

Weisse Niederschläge geben:

Oxalsäure
Bernsteinsäure } Beim Kochen weiss bleibend.
Citronensäure

Weinsäure
Aepfelsäure
Schweflige Säure } Beim Kochen grau werdend.

(Essigsäure
Baldriansäure } in concentrirter Lösung).

Gelbe Niederschläge geben:

68. Arsenige Säure. Arsenige Säure. Durch Schwefelwasserstoff näher zu untersuchen. Durch Weinsäure etc. kann die Entstehung des Niederschlages verhindert werden.

Phosphorsäure.

Rothbraune Niederschläge geben:

69. Arsensäure. Arsensäure. Durch Schwefelwasserstoff näher zu prüfen. Durch Weinsäure etc. kann die Enstehung des Niederschlages verhindert werden.

Chromsäure.

2. Die andere Hälfte der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung L versetzt man tropfenweise mit Chlorbaryum, bis kein Niederschlag mehr erfolgt.

70. Schwefelsäure. Es fällt aus, als weisser Niederschlag, Baryumsulfat.

Man filtrirt vom Niederschlage ab, neutralisirt mit Ammoniak, dampft etwas ein und säuert schwach mit Essigsäure an. Aus der Flüssigkeit fällt so alle Chromsäure als Baryumchromat aus, wenn genügend Chlorbaryum zugegeben wird. Den Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht ihn mit verdünnter Essigsäure, löst ihn in concentrirter Salzsäure und prüft die
71. Chromsäure. Lösung auf Chrom.

IV. Den Rest der ursprünglichen Auskochung verwendet man zur Entscheidung von Fragen, welche sich im Laufe der Untersuchung vielleicht ergeben haben, unter Zuhülfenahme der nachfolgenden Anleitung zu den Reactionen der anorg. Säuren und des Cap. IV.

Capitel VI.

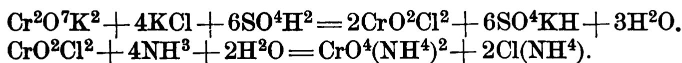
Hauptsächliche Reactionen der anorganischen Säuren.

Verzeichniss der Säuren.

1. Chlorwasserstoff.

a. Silbernitrat gibt mit einer Lösung der Salzsäure oder eines Chlormetalles einen weissen, käsigen, am Lichte violett werdenden Niederschlag von AgCl, welcher unlöslich in Salpetersäure, löslich in verdünntem Ammoniak und aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder fällbar, löslich in Cyankalium und Natriumthiosulfat ist. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber ohne Zersetzung.

b. Wird ein Chlormetall (1 Th.) mit **Kaliumbichromat** (1,5 Th.) zusammengerieben und die trockene Masse mit **concentrirter Schwefelsäure** (3 Th.) in einem Kölbchen schwach erwärmt, welches mit einem Korkstopfen und mit weitem, knieförmig gebogenen Ableitungsrohr versehen ist, so entweicht Chromoxychlorid. Fängt man Dämpfe desselben (unter Vermeidung des Ueberspritzens von Chromsäure) in Ammoniak auf, welches sich in einem Reagensglase befindet, so färbt sich das Ammoniak gelb von gebildetem Ammoniumchromat. Brommetalle geben Br aus, welches ebenfalls roth erscheint, sich aber farblos löst.



$$Cr^2O^7K^2 + 4KCl + 6SO^4H^2 = 2CrO^2Cl^2 + 6SO^4KH + 3H^2O.$$

$$CrO^2Cl^2 + 4NH^3 + 2H^2O = CrO^4(NH^4)^2 + 2Cl(NH^4).$$

Quecksilberoxydulnitrat fällt HgCl, unlöslich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, löslich in Chlorwasser.

Bleiacetat fällt $PbCl^2$, löslich in heissem und viel kaltem Wasser. In verdünnter Salz- oder Salpetersäure schwerer löslich als in Wasser.

2. Fluorwasserstoff.

Siehe Capitel V, § II, 17 (Seite 102).

3. Jodwasserstoff.

a. Silbernitrat fällt aus der Lösung der freien Säuren oder der Jodmetalle gelbliches AgJ, welches in verdünnter Salpeterlösung unlöslich, in Ammoniak fast unlöslich (in NH^3 weiss werdend), aber in Cyankalium, in Natriumthiosulfat leicht und auch in concentrirter Jodkaliumlösung löslich ist.

b. Schüttelt man eine mit **verdünnter Schwefelsäure** und **Kaliumbichromat** versetzte Lösung eines Jodmetalles mit einem Tropfen **Chloroform** oder Schwefelkohlenstoff, so färbt sich derselbe roth bis rothviolett, durch das ausgeschiedene J.

c. Setzt man zu einer jodwasserstoffhaltigen Flüssigkeit etwas überschüssige **verdünnte Schwefelsäure** und etwas **Stärkekleister** und fügt dann zu der Flüssigkeit ein paar Tropfen einer Lösung von **salpetrigs. Kalium**, so wird Jod ausgeschieden (Br wird aus der Bromwasserstoffsäure durch NO^2H nicht ausgetrieben), welches die Stärke blau färbt.

Quecksilberoxydulnitrat fällt grüngelbes HgJ, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Jodkalium.

Quecksilberoxydnitrat fällt schön rothes HgJ^2, löslich in Salzsäure, Jodkaliumlösung und überschüssigem Reagens.

Essigsaures Blei fällt gelbes PbJ^2, welches in heissem Wasser schwerer löslich ist als $PbCl^2$.

4. Bromwasserstoffsäure.

a. Silbernitrat fällt gelblichweisses AgBr, welches in Natriumthiosulfat und in Cyankalium löslich ist.

b. Setzt man zu einer Lösung eines Brommetalles oder der Bromwasserstoffsäure, zu welcher man einen Tropfen **Chloroform** gab, tropfenweise **Chlorwasser** zu und schüttelt dabei um, so tritt Orangeroth- oder Gelbfärbung des Chloroforms durch das ausgeschiedene Br ein. Auf Zusatz von überschüssigem Cl schwindet die Färbung fast völlig, da sich dann Chlorbrom bildet.

Quecksilberoxydulnitrat fällt gelblichweisses HgBr, welches leicht mit gelbrother Farbe in Chlorwasser, nicht in verdünntar Salpetersäure löslich ist.

Bleiacetat fällt weisses $PbBr^2$ leicht in Salpetersäure, sehr schwer (viel schwerer als $PbCl^2$) in Wasser löslich.

5. Nachweisung von ClH, BrH, JH nebeneinander.

a. Chlorwasserstoff neben Bromwasserstoff. Chlorwasserstoff nach Methode 1b, Bromwasserstoff nach Methode 4b nachzuweisen.

b. Chlorwasserstoff neben Jodwasserstoff. Chlorwasserstoff weist man nach, indem man mit Silbernitrat fällt, das ausgewaschene ClAg und JAg mit wenig verdünntem Ammoniak behandelt, filtrirt und zu dem Filtrate tropfenweise Jodkaliumlösung zusetzt. Ist Chlorwasserstoff vorhanden, so fällt jetzt gelbliches JAg. Jodwasserstoff kann man nach Methode 3b finden.

c. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. Man verfährt wie bei 4b. Es erscheint der Tropfen des Chloroform erst roth bis rothviolett gefärbt, wenn Jodwasserstoff vorhanden ist, bei weiterem Chlorzusatz schwindet die Jodfärbung, und es tritt die Orangefärbung des Broms hervor, wenn Bromwasserstoff zugegen ist.

6. Schwefelwasserstoff.

Man vergleiche Cap. V, § I, C 5.

Die Schwefelmetalle werden meist durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure unter Austritt von H^2S zersetzt. NiS, CoS, PbS werden durch concentrirte Salzsäure zerlegt. In Salzsäure und Schwefelsäure unlösliche Schwefelmetalle lösen sich meist in Salpetersäure oder Königswasser, häufig unter Ausscheidung von Schwefel; dabei entweicht natürlich kein H^2S (bei Anwendung von NO^3H in der Wärme Oxydationsstufen des Stickstoffs), und es bildet sich Schwefelsäure. Die nur in Salpetersäure oder Königswasser löslichen Schwefelmetalle geben meist H^2S, wenn man sie im möglichst fein pulverisirten Zustande in ein Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser bringt und einige Zinkstückchen zusetzt. Das entweichende Gas wird mit alkalischem Bleipapier geprüft. Letzteres erhält man auf folgende Weise. Man gibt zu 1 cc Kalilauge so lange tropfenweise Bleiacetat, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln eben bleibend trübe wird, dann klärt man mit 1 Tropfen Lauge, verdünnt mit 3 cc Wasser und befeuchtet ein Filtrirpapierstreifchen mit der Lösung.

Uebermangansäure, Eisenoxydsalze, Chromsäure, Salpetersäure, Jodsäure, Brom- und Chlorsäure, salpetrige Säure, unterchlorige Säure, Jod, Brom, Chlor zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel.

a. **Nitroprussidnatrium.** Versetzt man eine durch kohlensaures Natrium alkalisch (sind Aetzalkalien vorhanden, so setzt man CO^3NaH zu) gemachte Lösung eines Schwefelmetalles mit einigen Tropfen schwacher Nitroprussidnatriumlösung, so entsteht eine violette Färbung. Versetzt man Schwefelwasserstoffwasser mit CO^3Na^2, so tritt nach Zusatz von Nitroprussidnatrium die Reaction sehr schön ein.

7. Chlorsäure.

Die Chlorsäure entsteht beim Erhitzen der wässrigen Lösung der unterchlorigsauren Salze, $3ClOMe = ClO^3Me + 2MeCl$. Die chlorsauren Salze sind alle in Wasser löslich, auch Silbersalze werden durch Chlorsäure nicht gefällt; das schwerlöslichste Salz ist das Kaliumchlorat. Beim starken Glühen entwickeln die Chlorate O und gehen in überchlorsaure Salze und Chlormetalle, schliesslich in reine Chlormetalle über.

a. Erhitzt man die Chlorate mit **verdünnter Salzsäure** (1 Salzsäure + 5 Wasser), so entweicht Chlorgas, welches man nach § I, C 4 nachweist. Hat man die Lösung des Chlorates mit Indigolösung blau gefärbt, so wird diese Farbe beim Erhitzen mit Salzsäure zerstört.

b. Wirft man ein Chlorat auf **glühende Kohle,** so zersetzt es sich unter lebhafter Feuererscheinung.

c. Löst man 0,05 reines **schwefelsaures Anilin** in 2 cc concentrirter Schwefelsäure und 1 cc Wasser und fügt man zu etwa 10 Tropfen der Lösung auf der Porcellanplatte eine Spur eines Chlorates, so entsteht innerhalb 2 Minuten oder früher eine intensiv blauviolette Färbung. ClOH gibt dieselbe Reaction BrO^3H und JO^3H färbt die Flüssigkeit erst nach längerer Zeit schmutzig violett. NO^2H färbt röthlich oder bräunlich, nach etwa 5 Minuten roth, schliesslich nach einer halben Stunde violett. NO^3H färbt kaum merklich röthlich.

d. Bringt man auf die Porcellanplatte einen Tropfen kalte **concentrirte Schwefelsänre** und fügt 1 Körnchen eines Chlorates zu, so färbt sich die Schwefelsäure durch Unterchlorsäure, ClO^2, gelb.

Beim Erwärmen explodirt die ClO^2 leicht, vorzüglich in Berührung mit organischen Substanzen.

8. Jodsäure.

Jodsäure entsteht bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Jod und bei Auflösung von Jod in Aetzalkalien; $6J + 6KOH = JO^3K + 5KJ + 3H^2O$. Beim Glühen der Jodate entweicht O und es bleiben Jodide. Jodsäure zerfällt beim Erhitzen in J und O.

a. Setzt man zu einem Jodate etwas **verdünnte Schwefelsäure** und eine Kleinigkeit eines **schwefligsauren Salzes,** so wird Jod ausgeschieden, welches durch Stärkekleister oder durch Chloroform nachgewiesen werden kann.

Kommen Jodate neben Jodiden in einer Lösung vor, so scheidet verdünnte Schwefelsäure schon allein Jod ab; $JO^3H + 5HJ = 6J + 3H^2O$.

b. Silbernitrat fällt aus neutraler Lösung eines Jodates JO^3Ag als weissen Niederschlag, der in Salpetersäure schwer löslich ist. In Ammoniak ist jodsaures Silber leicht löslich, fällt aber durch Neutralisation mit Salpetersäure aus der Lösung nicht wieder vollständig aus. Schweflige Säure fällt das Silber aus der ammoniakalischen Lösung als Jodsilber. Sind nur kleine Mengen vorhanden, so bleiben sie völlig gelöst.

Die Jodate verpuffen schwach auf der Kohle.

9. Bromsäure

entsteht wie die Chlorsäure und die Bromate zerfallen beim Glühen ebenfalls in Sauerstoff und Bromide.

a. Silbernitrat fällt weisses, sich am Lichte nicht schwärzendes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak lösliches Silberbromat.

b. Reaction wie 8a. Das ausgeschiedene Brom wird durch Chloroform nachgewiesen.

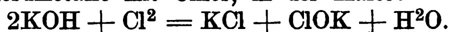
Auf Kohle gestreut verpuffen die Bromate (auch der trockene Niederschlag von Silberbromat).

Gemenge von Bromiden und Bromaten scheiden auf Zusatz von einer verdünnten Säure Brom aus.

10. Unterchlorige Säure.

Die freie Säure entsteht beim Behandeln von HgO mit Chlorwasser; $HgO + 4Cl + H^2O = HgCl^2 + 2ClOH$. Die

Salze entstehen bei Behandlung der Hydroxyde der Alkali- oder Alkalierdmetalle mit Chlor, in der Kälte:



$$2KOH + Cl^2 = KCl + ClOK + H^2O.$$

In der Hitze zerfallen die Salze der unterchlorigen Säure in Chlorate und Chlormetalle. Sind kleine Mengen von Mn-, Cu-, Co-Oxyd zugegen, so entwickelt sich beim Erhitzen der Salzlösungen O und es bleibt Chlormetall. Mit Salzsäure zersetzt sich die unterchlorige Säure in Chlor und Wasser. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Säure aus den Salzen in Freiheit gesetzt. Meist kommen die unterchlorigsauren Salze mit Chloriden gemischt vor (Chlorkalk), und dann entwickeln auch andere Säuren als Salzsäure Chlor aus dem Gemenge.

a. Bleiacetat fällt aus den Salzen der unterchlorigen Säure braunes Bleisuperoxyd, PbO^2.

b. Setzt man zu einer Lösung eines unterchlorigsauren Salzes **übermangans. Kalium,** so wird das letztere nicht entfärbt.

Silbernitrat fällt Chlorsilber; *Quecksilberoxydulnitrat* fällt Quecksilberchlorür.

11. Ueberchlorsäure.

Alle Salze der Ueberchlorsäure, mit Ausnahme des Kalium und Ammoniumsalzes sind in Wasser sehr leicht löslich. Die meisten sind auch in Alkohol löslich. Die Perchlorate hinterlassen beim Glühen Chlormetalle.

Erhitzt man die Perchlorate auf der Kohle mit dem Löthrohre, so verpuffen sie.

Silbernitrat gibt keinen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure (siehe 7 d) verändert die überchlorsauren Salze nicht, ebenso ist Salzsäure ohne Wirkung auf die überchlorsauren Salze. Die Anilinreaction (7 c) geben die Perchlorate nicht.

12. Salpetersäure.

a. Wird 0,01 **Brucin** in einem Porcellanschälchen in 6 Tropfen concentr. Schwefelsäure gelöst und dann 1 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit zugesetzt, so färbt sich die Lösung braunroth, wenn NO^3H zugegen. Wie NO^3H wirkt ClO^3H, BrO^3H, JO^3H, CrO^4H^2. Benutzt man statt Brucin Diphenylamin, so erhält man eine violette Färbung.

b. Versetzt man eine salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit **verdünnter Schwefelsäure** bis zur sauren Reaction, stellt dann ein **Zinkstäbchen** in dieselbe und lässt 10 Minuten lang stehen, so färbt sich die Flüssigkeit blau, wenn man etwas Jodkaliumstärkekleister zufügt. Es bildet sich dabei aus der NO^3H salpetrige Säure.

c. Löst man in einer gesättigten Lösung von **Eisenvitriol** (4 cc) eine Kleinigkeit der zu prüfenden Substanz, schichtet die Lösung auf 6 cc **concentrirte Schwefelsäure,** welche sich in einem in kaltem Wasser stehenden Reagensglase befindet, so erscheint bei Gegenwart von NO^3H ein brauner Ring an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten. J, Br, grössere Mengen Cl, CrO^4H^2 müssen vor Ausführung der Reaction durch $Pb(C^2H^3O^2)^2$ entfernt werden, Pb, Ba, Sr ebenso durch Fällung mit SO^4H^2.

Nitrate verpuffen auf der glühenden Kohle.

Nitrate neben viel Chloraten.

Man gibt zum trockenen Salzgemisch das doppelte Gewicht an Aetzkali, kocht mit Wasser und prüft auf NH^3. Ist die Substanz von NH^3 frei, so setzt man eben so viel Zinkfeile und Eisenfeile zu, als man Salzgemisch verwandt hat und erwärmt wieder. Jetzt entweicht NH^3, wenn Nitrate zugegen sind.

13. Salpetrige Säure.

a. Reaction 12c gelingt ebenfalls mit Nitriten. Eine Lösung von salpetriger Säure färbt sich bei Zusatz von Eisenvitriol direct dunkelbraun.

b. Fügt man zu einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Nitriten **Jodkaliumstärkekleister,** so scheidet sich Jod aus, welches die Stärke bläut.



$$NO^2K + 2JK + 2SO^4H^2 = N^2O^3 + 2JH + 2SO^4K^2 + H^2O.$$



$$N^2O^3 + 2JH = 2J + 2NO + H^2O.$$

c. Setzt man zu 2 cc einer Lösung von **Fuchsin in Eisessig** (0,1 g Fuchsin auf 100 g Eisessig) tropfenweise eine schwache Lösung eines Nitrites zu, so färbt sich diese rothe Flüssigkeit violett, blau, grün und zuletzt gelb. Erhält man sogleich die gelbe Färbung, so verdünnt man die Lösung des Nitrites und

wiederholt das tropfenweise Zusetzen der dünneren Lösung. Nitrate geben diese Reaction nicht.

Salpetersäure neben salpetriger Säure

findet man, indem man die letztern durch Kochen mit Chlorammoniumlösung zerstört, die erstere nach 12 nachweist.

14. Schwefelsäure.

Fügt man zu einer mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure angesäuerten Lösung eines schwefelsauren Salzes **Chlorbaryumlösung** oder Baryumnitratlösung, so entsteht ein Niederschlag von SO^4Ba, der selbst in concentrirter Salz- und Salpetersäure nur spurweise löslich ist.

Bleiacetat fällt SO^4Pb als weisser Niederschlag, der in Salpetersäure schwer, in heisser concentrirter Salzsäure völlig löslich ist.

15. Schweflige Säure.

(Siehe Cap. V, § I, E 10).

Die wässrige Lösung der SO^3H^2 verwandelt sich an der Luft langsam in SO^4H^2. Durch NO^3H, Cl, Br, J gehen die in Wasser gelösten Sulfite leicht in Sulfate über.

a. Setzt man zu 10 cc **verdünnter Schwefelsäure** ein paar Stückchen reines **Zink** und eine Spur eines Sulfites, so wird ein längere Zeit in das entweichende Gas gehaltenes Streifchen alkalischen Bleipapieres gebräunt, durch entstandenen H^2S.

b. Zinnchlorür zu einer Lösung eines Sulfites in verdünnter Salzsäure zugesetzt, erzeugt langsam einen Niederschlag von gelbem Zinnsulfid ($2SO^2 + 6SnCl^2 + 8HCl = SnS^2 + 5SnCl^4 + 4H^2O$).

c. Säuert man eine Alkalisulfitlösung mit Essigsäure schwach an und giesst sie zu einer nicht zu kleinen Menge von **Zinkvitriollösung,** der man einen Tropfen **Nitroprussidnatriumlösung** zugesetzt hat, fügt dann einen Tropfen **Kaliumeisencyanür** zu, so entsteht ein purpurrother Niederschlag oder eine rothe Färbung.

Eisenchlorid gibt mit einer neutralen Sulfitlösung eine braunrothe Färbung, die beim Erhitzen verschwindet.

Chlorbaryum fällt aus neutraler Lösung SO^3Ba, in verdünnter Salzsäure löslich.

Bleiacetat fällt aus neutraler Lösung SO^3Pb, völlig in verdünnter, kalter Salpetersäure löslich.

Silbernitrat gibt weissen Niederschlag, welcher erst beim Kochen dunkel wird.

Uebermangansaures Kalium wird durch SO^3H^2 entfärbt.

Jodstärke wird entfärbt durch SO^3H^2.

16. Thioschwefelsäure
(Unterschweflige Säure).

Sie entsteht beim Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Alkali mit Schwefel oder beim Mischen eines Alkalipolysulfites mit einem neutralen schwefligsauren Salze. Durch Chlor oder Alkalihypochlorite werden die thioschwefels. Salze in saure schwefelsaure Salze verwandelt. $SO^3SK^2+8Cl+5H^2O=2SO^4KH+8ClH$.

a. Verdünnte Salzsäure etc. zersetzt die Thiosulfate in ihrer Lösung langsam in Schwefel, welcher sich ausscheidet und in schweflige Säure, welche entweicht.

b. Zinnchlorür ruft schon in sehr verdünnten Lösungen einen braunen Niederschlag hervor.

c. Silbernitrat fällt weisses SO^3SAg^2, welches im Ueberschusse des Thiosulfates leicht löslich ist und sich schon in der Kälte langsam schwärzt, beim Erwärmen sofort in Ag^2S und SO^4H^2 zerfällt. $SO^3SAg^2+H^2O=Ag^2S+SO^4H^2$. Gegen *Zink und Säure* (Reaction 15a) verhält es sich wie das schwefligs. Salz.

Chlorbaryum fällt aus neutraler Lösung $S^2O^3Ba+H^2O$.

Quecksilberoxydulnitrat fällt schwarzes Schwefelquecksilber.

Setzt man wenig *Bleinitrat* zu einer grösseren Menge eines gelösten Thiosulfates, so fällt SO^3SPb, welches weiss ist, bald aber schwarz wird. *Chromsäure* erzeugt in Lösungen der Thiosulfate braune Färbung oder Fällung (Unterschied von der Pentathionsäure).

17. Unterschwefligsaure Salze neben löslichen Schwefelmetallen.

Man versetzt die Lösung mit Zinksulfat, filtrirt die Flüssigkeit vom Schwefelzink ab und prüft das Filtrat auf Thioschwefelsäure nach 16.

18. Chromsäure.

Die freie Chromsäure (nur als Anhydrid, CrO^3, bekannt), also auch eine angesäuerte Chromatlösung, wird durch H^2S, SO^3H^2, $SnCl^2$, organische Säuren, Zucker etc. sehr leicht zu Chromoxyd reducirt.

a. Wasserstoffsuperoxyd, siehe Cap. V, § III, Gruppe II unter **Cr.** Blaue Färbung des Aethers.

b. Kocht man die gelbe oder orangegelbe Lösung eines chromsauren Salzes mit **Salzsäure** und etwas **Weinsäure,** so wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, und die Flüssigkeit nimmt eine grüne Färbung an. Setzt man nach dem Erkalten noch etwas Weinsäure und dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, so erhält man eine violette Lösung, die langsam wieder grün wird.

c. Chlorbaryum. Setzt man zu einer neutralen Lösung eines Chromsalzes oder zu der Lösung des rothen chromsauren Kaliums Chlorbaryum, so fällt hellgelbes Baryumchromat aus, welches in Essigsäure sehr schwer, in verdünnter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich ist.

d. Bleiacetat bringt in Chromatlösungen einen gelben Niederschlag von CrO^4Pb hervor, welcher in verdünnter Salpetersäure und in Aetzkali löslich, in verdünnter Essigsäure unlöslich ist und durch Zusatz von Ammoniak orangeroth wird.

Silbernitrat erzeugt einen dunkelrothen, in Salpetersäure und auch in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat erzeugt rothes CrO^4Hg^2.

19. Phosphorsäure.

Manche phosphorsaure Salze verwandeln sich beim Glühen in metaphosphorsaure und pyrophosphorsaure Verbindungen, welche andere Reactionen zeigen als die orthophosphorsauren Salze. Durch Schmelzen mit überschüssigem Natriumcarbonat gehen alle diese Salze in Orthophosphate über.

a. Ammoniummolybdat. Siehe Cap. V, § I F, 12.

b. Setzt man zu einer Lösung eines phosphorsauren Salzes eine klare Mischung aus Magnesiumsulfat oder **Chlormagnesium, Chlorammonium** und **Ammoniak,** so fällt Ammoniummagnesiumphosphat als weisser krystallinischer Niederschlag, PO^4NH^4Mg. $PO^4HNa^2 + MgCl^2 + NH^3 + 6H^2O$

$= (PO^4MgNH^4 + 6H^2O) + 2NaCl$. Löst man etwa 0,01 g des Niederschlages auf der Porcellanplatte in einer kaum zur völligen Lösung genügenden Spur Essigsäure, die man mit einem spitzen Glasstäbchen zugefügt, und setzt man dann einen Tropfen Silbernitratlösung zu, so erscheint ein rein gelber Niederschlag.

c. Silbernitrat fällt aus der Lösung der Phosphate gelbes PO^4Ag^3, welches in Ammoniak, Salpetersäure und in Essigsäure löslich ist. $PO^4HNa^2 + 3AgNO^3 = PO^4Ag^3 + 2NO^3Na + NO^3H$.

Bleiacetat fällt aus der Lösung der Phosphate weisses $(PO^4)^2Pb^3$, welches in Salpetersäure und in Kalilauge löslich, in Essigsäure unlöslich ist.

Chlorbaryum fällt aus der Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphates weisses PO^4HBa, welches in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, sowie in Essigsäure und Chlorammonium löslich ist.

20. Arsensäure.

a. Ammoniummolybdat. Niederschlag wie bei Phosphorsäure. Unterschied von PO^4H^3 siehe Cap. V, § I, F 12.

b. Magnesiamixtur. Niederschlag wie in React. 19b bei Phosphors. beschrieben; die Lösung des Niederschlages in Essigsäure wird jedoch durch NO^3Ag dunkelroth gefällt.

c. Silbernitrat erzeugt in einer neutralen Lösung eines Arsenates einen braunrothen Niederschlag von AsO^4Ag^3, welcher in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich, in salpeters. Ammoniak etwas löslich ist.

d. Schwefelwasserstoff reducirt die AsO^4H^3 in mit HCl angesäuerter Lösung in der Kälte unter Ausscheidung von S langsam zu AsO^3H^3 und fällt das As als As^2S^3, wenn die Lösung kalt ist. Aus auf 70° erwärmter Lösung fällt As^2S^5.

Bleiacetat gibt in neutraler Lösung einen weissen Niederschlag von arsensaurem Blei, welcher sich ähnlich wie phosphors. Blei verhält.

Chlorbaryum erzeugt in neutraler Lösung einen weissen Niederschlag von Baryumarsenat, welcher leicht löslich in Salz-, Salpetersäure und in Chlorammonium ist.

Kupfersulfat bringt in neutraler Lösung einen blaugrünen Niederschlag hervor.

21. Arsenige Säure.

Die arsenige Säure ist nur als Anhydrid, As^2O^3, bekannt. Dasselbe sublimirt beim Erhitzen leicht und unzersetzt. Es löst sich in etwa 50 Th. Wasser. Durch Kochen mit NO^3H geht es in Arsensäure über. Beim Erhitzen des As^2O^3 mit Salzsäure entsteht Chlorarsen.

a. **Schwefelwasserstoff** fällt aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung der freien Säure oder eines Arsenites in der Kälte sogleich gelbes As^2S^3, welches in $(NH^4)^2S$ und K^2S, sowie NH^4-OH leicht löslich ist.

b. **Silbernitrat** fällt aus der neutralen Arsenitlösung hellgelbes AsO^3Ag^3, welches in Ammoniak, verdünnter Salpetersäure leicht, in Essigsäure leichter löslich ist als das Silberphosphat, von salpetersaurem Ammon etwas gelöst wird.

c. **Uebermangansaures Kalium,** in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wird durch arsenige Säure entfärbt. Die Lösung enthält dann Arsensäure.

Chlorcalcium erzeugt in der neutralen Lösung der Arsenite langsam einen Niederschlag von arsenigsaurem Calcium.

Bleiacetat gibt nur in concentrirten, neutralen Lösungen einen weissen Niederschlag.

Kupfersulfat gibt in einer mit einem Tropfen Ammoniak alkalisch gemachten Lösung eines Arsenites einen grünen Niederschlag (der sich in NH^3 mit blauer Farbe löst).

22. Borsäure.

Concentrirte Schwefelsäure tropfenweise zu einer concentrirten Lösung eines Borates gesesetzt, scheidet schwerlösliche BO^3H^3 ab.

Die übrigen Reactionen, siehe Cap. V, § 1, J. **Chlorbaryum, Silbernitrat, Eisenoxydsalze** geben nur in concentrirten Lösungen der Borate Fällungen.

23. Uebermangansäure.

Salze der Uebermangansäure, MnO^4H, entstehen, wenn man niedrigere Oxydationsstufen des Mn mit Alkalichloraten, Alkalinitraten, kaustischen und kohlensauren Alkalien schmilzt und

die entstehenden Mangansäuresalze mit Wasser oder verdünnten Säuren behandelt.

Die Lösung des Kaliumpermanganates besitzt eine intensiv rothe Farbe (1 : 500000 noch gefärbt!). **Das Absorptionsspectrum** der Lösung ist ein sehr charakteristisches und kann zur sicheren Erkennung der Säure dienen (im Gelb und Grün finden sich 5 Absorptionsstreifen). Versetzt man eine Lösung von Kaliumpermanganates mit einer Lösung von **Weinsäure** in viel überschüssiger **Natronlauge** (1 : 100), so geht die rothe Farbe des Permanganates in die grüne des Manganates über, später fällt Hyperoxyd nieder.

Capitel VII.

Nachweisung unorganischer und organischer Gifte.

I. Nachweisung des Arsens.

Hauptsächlich die arsenige Säure, aber auch gediegenes Arsen ist häufig zu Vergiftungen benutzt worden. Da, wo unabsichtliche Vergiftungen vorkommen, sind es gewöhnlich arsenhaltige Farbstoffe, auf welche Rücksicht zu nehmen ist. Als Farbstoffe werden vorzüglich benutzt arsenigsaures Kupferoxyd (Scheele's oder Schwedisches Grün, vielleicht AsO^3HCu), dann die Doppelverbindung des arsenigs. und essigsauren Kupferoxyds (Schweinfurter-, Berg-, Neuwieder Grün); doch auch das Auripigment, As^2S^3, und das Realgar, As^2S^2, werden als Farbstoffe verwandt, und das Cochenille- oder Wienerroth ist ein arsenhaltiger Farbstoff, welcher, ebenso wie arsenhaltiges Fuchsin, leicht zu Vergiftungen Veranlassung geben kann. Es ist zu berücksichtigen, dass die Arsenpräparate in sehr verschiedenem Masse giftig sind, dass z. B. reines Schwefelarsen kaum resorbirt wird, während arsenige Säure, wenn sie in Lösung in den Darmkanal gebracht wird, schon in wenigen Minuten im Blute, bald auch im Harne nachzuweisen ist.

a. Arsenige Säure und Arsen in Substanz.

Findet man in einer auf Arsen zu prüfenden Substanz (eine mikroscopische Untersuchung ist zweckmässig) weisse oder dunkle Körnchen oder Flittern, die arsenige Säure oder Arsen sein könnten, so stellt man folgenden Versuch mit denselben an.

Man zieht eine Glasröhre, Fig. 9, an der einen Seite zu einer langen Spitze aus, bringt ein Körnchen der arsenigen Säure oder des Arsens in die letztere, ein Stückchen gut ausgeglühte Kohle K, die man aus einem Zündhölzchen hergestellt hat, darüber, erhitzt die Kohle (K) zuerst, dann das Körnchen Arsenik (As) in einer kleinen Flamme, indem man die Röhre

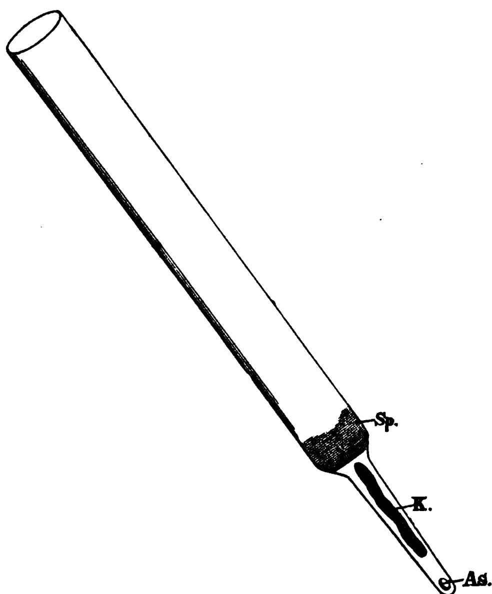
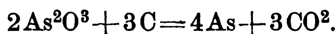


Fig. 9.

erst horizontal hält, dann immer mehr aufwärts hebt. Man erhält einen Arsenspiegel.

Den Arsenspiegel erhitzt man unter Horizontalhalten des Röhrchens. Der Spiegel oxydirt sich zu einem Ringe von Krystallen der arsenigen Säure. Bricht man die Spitze des Röhrchens ab und erhitzt, indem man die Spitze des Röhrchens nach oben kehrt, das Röhrchen an der Stelle, an welcher der Arsenspiegel sitzt, in der Flamme, so färbt sich die letztere bläulichweiss und es tritt der charakteristische Arsengeruch auf.

Arsenige Säure wird bei diesem Versuche zu metallischem Arsen reducirt.



$$2 As^2O^3 + 3 C = 4 As + 3 CO^2.$$

Fliegenstein, gediegenes Arsen, gibt den Spiegel selbstverständlich auch ohne Kohle. Mit dem aus As bestehenden Spiegel kann man alle in dem folgenden Abschnitte besprochenen Versuche zur näheren Charakterisirung desselben anstellen. Mit den Körnchen der arsenigen Säure kann man die Kakodyl-

probe anstellen (siehe Cap. IV, B). Man kann mit einem Körnchen durch salpeters. Silber und Ammoniak den gelben Niederschlag von arsenigs. Silber hervorrufen oder durch Schwefelwasserstoff in der salzsauren Lösung einen Niederschlag vom Schwefelarsen erzeugen; man kann ferner mit Salpetersäure oxydiren und die Lösung auf Arsensäure prüfen etc.

b. Nachweisung des Arsens mittelst des Apparates von Marsh.

Aus Arsensäure und Arsenigsäure wird durch Wasserstoff in statu nascendi Arsenwasserstoff AsH^3 erzeugt, welcher schon bei schwacher Glühhitze in As und H zerfällt. Auf diesen Thatsachen beruht das Verfahren von Marsh. Aus Chlorarsen entsteht ebenfalls bei Behandlung mit Zink und verdünnten Säuren Arsenwasserstoff, dagegen gibt Schwefelarsen in Marsh's Apparate nur unter Umständen Spuren von AsH^3; metallisches Arsen entwickelt gar keine AsH^3. Verhindert kann die Reaction werden durch oxydirende Mittel, wie Chlor, Salpetersäure und durch Quecksilbersalze.

Methode.

In den einen Hals einer Woulf'schen Flasche — W der Fig. 10 — welche etwa 300 g. Inhalt besitzt, befestigt man ein

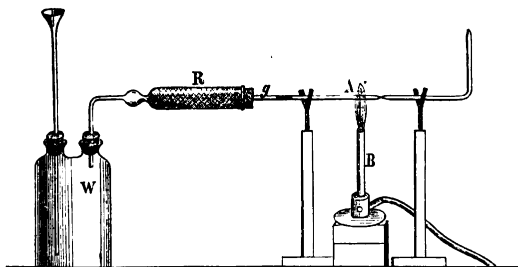
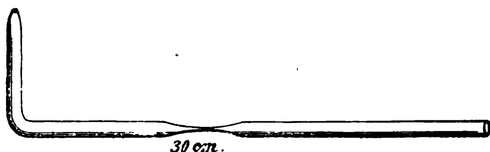


Fig. 10.

Trichterrohr, in den andern ein mit Chlorcalcium gefülltes Chlorcalciumrohr, dessen dünne Röhre knieförmig gebogen ist. An das Rohr R bringt man ein Stückchen Glasrohr — g — an und an dieses befestigt man mittelst eines Schlauchstückchens das

Reductionsrohr A. Letzteres wird zweimal durch eiserne Gabeln oder den Ring eines eisernen Kochstatives unterstützt. Das Reductionsrohr muss aus schwer schmelzbarem, arsenfreiem Glase bestehen, eine Wandstärke von 1,5 mm und einen Durchmesser von 1 cm besitzen. Die Form des Reductionsrohres ist in Figur 11 abgebildet; die Länge des Rohres bis zum Knie muss etwa 30 cm betragen. Die Spitze darf nicht zu fein



Elg. 11.

ausgezogen werden, sondern so dass sie möglichst wenig an Wandstärke verliert.

In die Woulf'sche Flasche bringt man etwa 20 g reines Zink und übergiesst es mit 20 cc kalter verdünnter Schwefelsäure (1 + 5). Man dreht die Spitze der Reductionsröhre nach unten, lässt sie in einen kleinen Porcellantiegel eintauchen, in welchem sich eine Mischung von 10 g Silbernitratlösung mit 3 g Salpetersäure befindet, und leitet das Gas 15 Minuten lang durch diese Lösung. Verändert sich die Lösung nicht, so sind die angewandten Materialien genügend rein. Man dreht dann das mit Fliesspapier sauber abgetrocknete, von aller in ihm sitzenden Silberlösung befreite Knie der Reductionsröhre wieder nach oben und erhitzt die letztere bei A mit einer Gasflamme (B) zum Glühen.

Man giesst jetzt einen kleinen Theil der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit durch das Trichterrohr in die Woulf'sche Flasche und gibt 50 cc verdünnte Schwefelsäure nach. Findet keine zu heftige Gasentwickelung statt, so fügt man von 5 Minuten zu 5 Minuten weitere Portionen der auf As zu prüfenden Flüssigkeit hinzu, bis ein Arsenspiegel in dem ausgezogenen Theile des Reductionsrohres entstanden ist. Bei kleineren Mengen von Arsen muss man den Versuch 15 Minuten lang fortsetzen.

Hat man einen Spiegel erhalten, so unterlässt man das Erhitzen der Reductionsröhre, zündet die Flamme an der Röhrenspitze an und hält kleine Porcellanschälchen in die

Flamme, um darauf Arsenflecke zu erzeugen. Antimonwasserstoff bringt bekanntlich ähnliche Spiegel und Flecke unter gleichen Umständen hervor. Zur Unterscheidung beider Flecke dienen die folgenden Reactionen und Merkmale.

Antimon.	Arsen.
Der Antimonspiegel in der Röhre ist in der Nähe der Flamme silberfarben, entfernt von der Flamme schwarz. Die durchscheinenden Stellen sind nicht gleichmässig braun, sondern erscheinen wie staubig.	Der Arsenspiegel ist stark glänzend, schwarzbraun und gleichmässig braun durchscheinend an dünnen Stellen.

A.

Kräftiges Chlorwasser wird mit kohlensaurem Natrium übersättigt und die Flecken werden mit dieser Lösung betupft.

Antimonflecke unlöslich.	Arsenflecke löslich.

B.

Die Flecke werden mit einem Tropfen Schwefelammonium betupft und damit erwärmt.

Antimonflecke löslich.	Arsenflecke löslich.

Die Tropfen werden verdampft.

Antimon bleibt orangeroth,	Arsen gelb zurück.

Die Flecke der Schwefelmetalle werden mit HCl betupft.

Schwefelantimon löst sich.	Schwefelarsen ist unlöslich.

Zuletzt dreht man das Knie der Reductionsröhre um und leitet das Gas nochmals in die Silbernitratlösung ein, bis kein AsH^3 mehr entweicht.

Die dunkel gefärbte Silbernitratlösung wird mit Bromwasser versetzt, bis alles Ag als AgBr ausgeschieden ist, und die Flüssigkeit vom Brom gelb gefärbt erscheint, filtrirt, mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und mit Magnesiamixtur versetzt. Nach 12—24 Stunden filtrirt man das arsensaure Ammonium-Magnesium ab und prüft dasselbe auf seinen Gehalt an Arsensäure.

c. Nachweisung des Arsens in Tapeten.

1. Man übergiesst die zerschnittene Tapete mit 30 cc Ammoniak, macerirt eine Stunde, filtrirt ab, verdampft zur Trockne und oxydirt mit etwas rauchender Salpetersäure.

Man verdampft dieselbe, setzt dann 10 cc verdünnte Schwefelsäure zu und verdampft nochmals zur Trockne. Man verdünnt mit Wasser und prüft die Lösung im Apparat von Marsh. Diese Methode genügt in den häufigsten Fällen.

2. Die sicherste Methode ist die folgende:

Man erwärmt die zerschnittene Tapete mit etwas Schwefelkalium, welches mit dem 5fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, filtrirt die Lösung ab und säuert sie mit verdünnter Schwefelsäure an. Ist der dabei entstehende Niederschlag pulverförmig und nicht flockig, so ist es kaum nöthig, auf As zu prüfen. Den Niederschlag wäscht man, um den H^2S zu entfernen, aus und macerirt ihn hierauf mit kohlensaurem Ammon. Man filtrirt. Das alkalische Filtrat säuert man an und erhält so im Niederschlag das Schwefelarsen (Niederschlag bei Gegenwart von As flockig). Man kann das Schwefelarsen mit etwas rauchender Salpetersäure oxydiren, diese durch Verdampfen mit verdünnter Schwefelsäure austreiben und die Flüssigkeit auf As in Marsh's Apparate prüfen.

d. Nachweisung der arsenigen Säure in thierischen Substanzen.

30 g rohes Fleisch, dem man 0,002 g arsenige Säure zugemischt hat, werden in einen Kolben von etwa 300 g Inhalt gebracht und mit 30 g Wasser übergossen. Den Kolben stellt man in kaltes Wasser und fügt dann zu dem Inhalte vorsichtig nach und nach 90 g concentrirte Schwefelsäure zu. Das kalte Gemisch lässt man ein paar Stunden stehen.

Den Kolben K (Fig. 12) versieht man mit einem durchbohrten Korkstöpsel, in welchen man ein knieförmig gebogenes Rohr g einsetzt. Das Rohr g ist durch ein Stückchen Schlauch mit dem Rohre g' verbunden, welches in das Fläschchen Cl mündet. An das Fläschchen Cl ist ferner der Kugelapparat V in einer aus der Figur ersichtlichen Weise angefügt. Das Gefäss Cl beschickt man mit 0,2 g chlorsaurem Kali in Krystallen, und zu dem Gemische in K fügt man 15 g Steinsalz in nussgrossen Stücken und 2 g reinen Eisenvitriol. Den Kugelapparat füllt man mit 20 cc destillirtem Wasser. Man erhitzt den Kolben, nachdem man alle Apparate mit einander verbunden hat, mit einer ganz kleinen Flamme, bis das Steinsalz gelöst ist (etwa eine Stunde lang), entfernt dann die Flamme und nimmt den

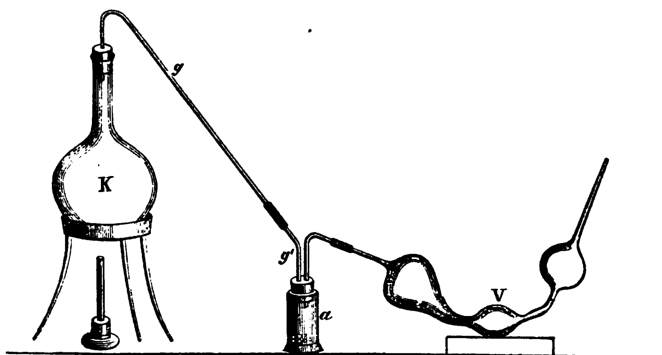


Fig. 12.

Apparat V ab. Den Inhalt des Apparates V verdünnt man in einem Becherglase mit 10 g Wasser, setzt Aetznatron bis zur Neutralisation hinzu, dann $^1/_5$ des Volumens der Flüssigkeit Ammoniak und fällt schliesslich mit Magnesiamixtur das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia. Nachdem die Mischung eine Nacht über gestanden, bringt man den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht ihn mit Ammoniak (1 Ammoniak + 3 Wasser) aus und löst ihn auf dem Filter in etwas verdünnter Schwefelsäure. Aus der Lösung stellt man im Apparate von Marsh den Arsenspiegel her.

2. Untersuchung von thierischen Substanzen, von Speiseresten, Leichentheilen etc. auf Gifte.

Die zu untersuchende Substanz wird, wenn nöthig, zerkleinert und in 3 möglichst gleichartige Portionen zertheilt. Die erste Portion säuert man mit Weinsäure an, extrahirt sie mit Alkohol und untersucht das Extract nach Cap. III auf **Alkaloide.** Den Rückstand (α) trocknet man und verwendet ihn, wie weiter unten angegeben.

Vorprüfung a.

Von der zweiten Portion prüft man eine grössere Probe auf **Blausäure** und **Phosphor** vor.

Man bringt die Probe in ein weithalsiges Kölbchen, gibt, wenn nöthig, Wasser zu und säuert mit etwas Weinsäure an.

In die Unterseite eines Korkstöpsels, welcher auf das Kölbchen passt, macht man 3 Einschnitte und klemmt in dieselben 3 Papierstreifchen so ein, dass sie sich gegenseitig nicht berühren und frei hängen, wenn man den Korkstöpsel lose auf das Kölbchen setzt. Man befeuchtet nun das eine Streifchen mit alkalischer Bleilösung, das andere mit Silbernitrat, das dritte mit Kupfersulfat und Guajactinctur (siehe Cap. IV, P), setzt den Kork **ganz lose** in den Hals des Kölbchens und erhitzt die Flüssigkeit in demselben zum Sieden.

Schwärzt sich das Silberpapier, das Bleipapier aber nicht, so ist es wahrscheinlich, dass Phosphor vorhanden.

Schwärzt sich das Silberpapier und das Bleipapier, so ist über das Vorhandensein oder Fehlen des Phosphors nichts auszusagen.

Schwärzt sich das Silberpapier nicht, so *ist kein Phosphor* vorhanden.

Bläut sich das Guajacpapier nicht, so *ist keine Blausäure* vorhanden.

Bläut sich das Guajacpapier, so ist daraus kein sicherer Schluss auf das Vorhandensein der Blausäure zu machen, da viele andere Körper dieses Reagens ebenfalls bläuen.

Vorprüfung b.

Bläute sich das Guajacpapier, so behandelt man eine Kleinigkeit der Substanz mit Wasser, filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und prüft auf **rothes und gelbes Blutlaugensalz** (siehe Cap. IV, Q und R), welche ja auch Blausäure liefern können.

Destillation.

Ist durch die Vorprüfungen *die gänzliche Abwesenheit von Blausäure und Phosphor* **nicht** *erwiesen*, so säuert man den Rest der zweiten Portion mit Weinsäure an, bringt alles in einen *geräumigen* Kolben (Fig. 13) und versetzt nöthigenfalls mit Wasser. Den Kolben verschliesst man mit einem durchbohrten Korkstöpsel, in welchen ein dünnes, knieförmiges Glasrohr eingesetzt ist. Letzteres steckt man mit seinem längeren (40 cm lang) Schenkel in das Kühlrohr eines etwa 80 cm langen gläsernen Liebig'schen Kühlers und destillirt (wenn grössere Vorsicht nöthig ist, aus dem Chlorcalciumbade) etwa ein Viertel der Flüssigkeit von der Substanz ab.

Ist auf **Blausäure** zu prüfen, so fängt man die ersten und zweiten 10 cc der Flüssigkeit besonders auf und prüft sie nach Cap. IV, P auf Blausäure.

Ist auf **Phosphor** Rücksicht zu nehmen, so destillirt man in einem völlig dunklen Raume und beobachtet sorgfältig, ob im engen Rohre oder am Ende desselben ein Leuchten auftritt. Dieses Leuchten würde die Gegenwart von Phosphor sicher beweisen; es wird jedoch durch viele Körper, z. B. durch Terpentinöl, Alkohol, Aether völlig verhindert. Das Destillat, welches bei Gegenwart von Phosphor phosphorige Säure, oft auch Phosphorkugeln enthält, theilt man in zwei Theile. Den einen Theil dampft man mit überschüssigem Bromwasser bis auf etwa 5 cc ein und prüft die farblose und filtirte Flüssigkeit nach Cap. VI, 19 auf Phosphorsäure. Den anderen Theil der Flüssigkeit gibt man in einen mit einer Brennspitze aus Platin versehenen Wasserstoffentwickelungsapparat, dessen Wasserstoffflamme bei vorhergehender Prüfung im Dunkelzimmer vollkommen farblos erschien, und zündet dann das entweichende Gas an. Man drückt dicht gegen die Spitze des Brenners, in schräger Richtung eine kalte Porcellanschale. Das Innere der Flamme erscheint dann intensiv grün gefärbt, wenn Phosphor vorhanden ist.

Den Rückstand der Destillation und den Rückstand von der Alkaloiduntersuchung untersucht man nun weiter auf metallische Gifte. Die dritte Portion der Substanz legt man als Reserve zurück.

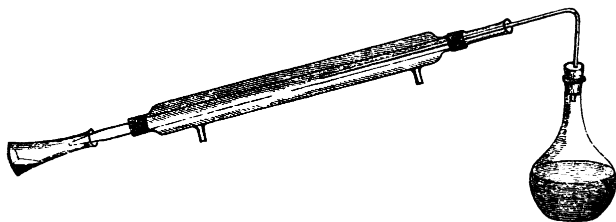


Fig. 13.

c. Untersuchung auf metallische Gifte.

Man setzt etwa so viel Wasser und Salzsäure von 1,124 sp. Gewicht zu der auf dem Dampfbade stehenden Masse, dass

auf 1 Theil der festen Substanzen 1 Theil Wasser und 3 Theile Säure kommen und fügt dann, in Portionen von etwa 0,6 g, Kaliumchlorat (gewöhnlich genügen 4—6 g) in solchen Zwischenräumen zu, dass stets eine nur ganz gelinde Gasentwickelung unterhalten wird. Tritt diese bei Zusatz des Salzes nicht mehr ein, so fehlt es an Salzsäure, und man fügt dann, wenn noch unzerstörte organische Substanz vorhanden, nochmals möglichst wenig verdünnte Säure zu.

Ist alles in eine gleichmässige, gelbe Masse verwandelt (wobei immerhin noch Fett und gleichmässige, breiige Massen oder organische Pulver vorhanden sein können), so dampft man auf etwa 100 g ein, um Chlor und Säureüberschuss zu entfernen (ist viel Säure gebraucht, so kann man noch ein- oder zweimal mit Wasser verdünnen und eindampfen, um die Salzsäure wegzuschaffen, muss jedoch dafür sorgen, dass die Substanz nicht eintrocknet, weil sonst As entweichen kann), verdünnt wieder auf 400 g, versetzt mit einigen Tropfen Schwefelsäure, um etwa vorhandenes Baryum*) und Blei möglichst auszufällen, lässt eine Nacht hindurch stehen und filtrirt von dem Rückstande ab. **Rückstand R, Filtrat A.** Der Rückstand R wird mit Wasser vom Filter in eine Porcellanschale gespült und eingetrocknet.

Das Filtrat A.

Etwa 50 g der Flüssigkeit werden verdampft, mit 10 g Wasser aufgenommen, filtrirt und durch Ammoniak auf Cu vorgeprüft. Die Flüssigkeit wird blau, wenn Cu zugegen. Entsteht durch NH^3 eine Trübung, so filtrirt man; ist die Flüssigkeit gelb, so neutralisirt man mit Essigsäure und versetzt mit einem Tropfen Blutlaugensalzlösung. Bei Anwesenheit von Cu entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Auf Hg prüft man vor, indem man einen Tropfen der mit HCl angesäuerten Flüssigkeit auf eine blanke Kupfermünze bringt und ein Zinkstückchen in die Flüssigkeit legt. Das ausgeschiedene Quecksilber amalgamirt die Kupfermünze.

Der Rest des Filtrates wird in ein Becherglas gegeben, in ein Dampfbad gestellt und drei Stunden lang ein langsamer Strom von H^2S in die Flüssigkeit eingeleitet. Die

*) Es ist zu beachten, dass man auf diese Weise nicht findet, ob das Ba als unschädlicher Schwerspath oder als Carbonat oder Chlorid vorhanden ist. Findet man Ba, so entscheidet man diese Frage an der Ursubstanz.

erkaltete Flüssigkeit wird mit H^2S gesättigt, bedeckt, eine Stunde über stehen gelassen und dann filtrirt. Der Rückstand vom Filtrate wird im Trichter gelassen und in einem bedeckten Becherglase, auf dessen Boden sich etwas Schwefelwasserstoffwasser befindet, aufbewahrt. Man leitet dann nochmals eine Stunde in die erhitzte Flüssigkeit H^2S, sättigt nach dem Erkalten und filtrirt, wenn ein Niederschlag entstanden ist, auch die zweite Portion durch dasselbe Filter. Bildete sich noch ein erheblicher Niederschlag, so wiederholt man das Einleiten des H^2S noch ein drittes Mal; **der Niederschlag N, das Filtrat F.**

Der Niederschlag N — enthält Sb, As, Sn, Hg, Pb, Cu — wird mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (1+10) gut ausgewaschen, dann vom Filter in ein Becherglas gespült, das Filter wird mit einer Mischung (etwa 15 cc sind meist ausreichend) von 1 Theil gelbem Schwefelammonium, 1 Theil Ammoniak (wenn Kupfer bei der Vorprobe gefunden wurde, Schwefelnatrium) und 2 Theilen Wasser ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit gibt man in das Becherglas und erwärmt einige Zeit hindurch.

Bleibt ein Rückstand, so filtrirt man von demselben ab (möglichst kleines Filter!).

Rückstand na, Filtrat nf.

Die Flüssigkeit oder das **Filtrat nf** — enthält Sb, As, Sn — wird verdampft und der Verdampfungsrückstand wird mit rauchender Salpetersäure behandelt, bis er rein gelblich ist.

Man verdampft die Salpetersäure, fügt zu der fast trocknen Masse etwas kohlensaures Natrium im Ueberschuss und ebensoviel Natronsalpeter, trägt die Masse in einen über dem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzten Tiegel ein, in welchem sich 2 Theile geschmolzener Natronsalpeter befinden und giesst, wenn die Masse ruhig fliesst, die Schmelze auf einen Tiegeldeckel aus.

Die Schmelze wird dann zerrieben und ebenso wie der im Tiegel zurückgebliebene Theil mit kochendem Wasser behandelt.

Die Lösung lässt man erkalten, setzt etwas doppeltkohlensaures Natrium (2,0 g) hinzu und filtrirt.

Im Filtrate hat man jetzt das

arsensaure Natrium,

im unlöslichen Rückstande

Zinnoxyd und antimonsaures Natrium.

Die Flüssigkeit, welche das Arsen enthält, wird in ein Schälchen gegeben; dann wird tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis die Gasentwickelung vorüber, und schliesslich werden 15 cc verdünnte Schwefelsäure zugefügt.

Man dampft die Lösung über dem Brenner (unter dem Abzuge!) bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe ein, nimmt mit Wasser auf und prüft im Apparate von Marsh auf **Arsen.**

Man wäscht den Rückstand von Zinnoxyd und antimonsaurem Natrium mit Wasser aus, löst ihn dann in verdünnter heisser Salzsäure auf dem Filter, dampft vom Filtrate den Ueberschuss der Säure weg und prüft die Flüssigkeit auf **Antimon**, indem man einen Tropfen davon auf ein blankes Platinblech gibt und mit einem Zinkstäbchen den Tropfen und das Platinblech berührt. Ist Antimon vorhanden, so entsteht ein schwarzer, festhaftender Fleck.

Auf **Zinn** prüft man, indem man in die Lösung ein Stückchen Zink gibt, dieselbe erwärmt, das ausgeschiedene Metallpulver vom Zink abschlämmt, die Flüssigkeit abgiesst und das Metallpulver in wenig warmer Salzsäure löst. Ein Tropfen Quecksilberchloridlösung bringt in der Lösung einen weissen oder grauen Niederschlag hervor, wenn Zinn vorhanden war.

Der Rückstand na — enthält Hg, Pb, Cu — wird auf dem Filter in einem Schälchen durch etwas verdünnte (1 : 3) Salzsäure und chlorsaures Kalium oxydirt, die Lösung von dem Papiere abfiltrirt, das Filter nochmals mit Wasser (50 cc) nachgewaschen und das Filtrat heiss durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Hierdurch erhält man die Schwefelmetalle

Schwefelquecksilber, Schwefelkupfer, Schwefelblei

in reinem Zustande, frei von organischer Substanz.

Man bringt sie auf ein möglichst kleines Filter und wäscht sie gut mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aus.

Dann übergiesst man den Niederschlag mit etwas erwärmter Salpetersäure, welche Blei und Kupfer löst und das Quecksilber zurücklässt. Bleibt ein Rückstand, so erwärmt man das Filtrat nochmals und giesst es nochmals auf.

Die Lösung verdampft man mit 10 Tropfen verdünnter

Schwefelsäure zur Trockne, so dass alle Salpetersäure entweicht, nimmt mit Wasser auf und filtrirt. Auf dem Filter bleibt das Blei zurück. Man gibt das Filter zu R (siehe S. 156). Die Kupferlösung macht man mit wenig Ammoniak alkalisch. Bei Gegenwart von Kupfer tritt Blaufärbung ein. Man neutralisirt mit Essigsäure und versetzt mit einem Tropfen Blutlaugensalzlösung. Es tritt ein rother Niederschlag auf, sobald **Kupfer** vorhanden ist.

Das Schwefel-Quecksilber oxydirt man nun mit wenig Königswasser, dampft die Lösung etwas ein, filtrirt und verdünnt dann wieder mit etwas Wasser. Ist **Quecksilber** vorhanden, so gibt Zinnchlorür in dieser Lösung einen weissen oder grauen Niederschlag.

Bringt man auf eine blanke Kupfermünze einen Tropfen der Lösung und berührt man Tropfen und Münze mit einem Zinkstäbchen, so schlägt sich das Quecksilber auf der Münze nieder.

Setzt man Natronlauge zu der Lösung, bis eben ein Niederschlag entsteht, löst diesen in möglichst wenig Salzsäure, und setzt dann tropfenweise Jodkaliumlösung zu, so entsteht, wenn man vorsichtig operirt, ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid.

Die mit F bezeichnete Flüssigkeit (pg. 158) — enthält Zn, Cr, Ba (Fe häufig als Verunreinigung) — wird in 2 Theile getheilt.

Die eine Hälfte der Flüssigkeit macht man mit reiner Kalilauge (frisch bereitet) neutral und säuert sie dann mit Essigsäure an. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und mit einer Mischung aus 1 Theil Essigsäure und 4 Theilen verdünntem Schwefelwasserstoff-Wasser (1 + 10) gut ausgewaschen. Das Filter wird mit dem Niederschlag in einem Tiegel geglüht und dann in verdünnter Schwefelsäure, unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Man verdampft zur Trockne, nimmt das zurückbleibende schwefelsaure Zink mit Wasser auf und fällt aus der heissen Lösung mit CO^3Na^2 kohlensaures **Zink.** Man filtrirt dieses ab, glüht es im Oehre eines Platindrahtes, wobei es in der Wärme gelb erscheint, befeuchtet es mit wenig verdünnter Kobaltlösung und glüht abermals. Es färbt sich grün.

Die andere Hälfte der Flüssigkeit wird verdampft, noch halb feucht mit Salpeter gemengt und gut ausgetrocknet. Man

trägt die Masse in einen glühenden Tiegel, der etwas Salpeter enthält, nach und nach ein und erhitzt unter Zusatz von Salpeter, bis jede dunkle Färbung verschwunden ist. Die Schmelze giesst man auf einen Tiegeldeckel aus, zerreibt sie, nach dem Erkalten und zieht sie schnell mit wenig heissem Wasser aus, so dass nur ein Theil gelöst wird. Sind irgend erhebliche Mengen von Chromsäure vorhanden, so hat der Auszug eine deutlich gelbe Farbe.

Man neutralisirt eine grössere Probe der Flüssigkeit mit Essigsäure und fällt die Hälfte der neutralen Lösung mit Bleiacetat. Ist **Chrom** vorhanden, so erscheint der Niederschlag gelblich, ist kein Chrom vorhanden, so ist er rein weiss. Man vergleicht ihn am besten mit einer durch Bleizuckerlösung in Salmiaklösung hervorgerufenen Fällung.

Die andere Hälfte der neutralisirten Probe fällt man mit Chlorbaryum aus verdünnter Lösung. Den Niederschlag kocht man mit concentrirter Salzsäure, setzt dann zu der bei Gegenwart von Chromsäure gelben, sonst farblosen Lösung etwas Alkohol und kocht. Die gelbe Lösung wird grün von gebildetem Chromoxyd.

Der Rückstand R

— enthält Pb, Ag, Ba — nebst dem von na zurückgebliebenen Filter wird, wenn er möglichst ausgetrocknet ist, mit 1 Theil Ammoniumnitrat oberflächlich gemengt, in einen glühenden Tiegel nach und nach eingetragen, welcher etwa 1 g Kaliumnitrat enthält. Man führt die Verbrennung über einem Dreibrenner unter dem Abzuge aus und sorgt dafür, dass immer genügende Mengen von Ammoniumnitrat vorhanden sind. Ist alle Kohle verbrannt, so setzt man etwa 3 g kohlensaures Natrium hinzu und schmilzt nochmals zusammen (wenn nöthig über dem Gebläse).

Man extrahirt die Schmelze mit heissem Wasser und weicht sie völlig auf. In die trübe Flüssigkeit leitet man bis zur Sättigung Kohlensäure ein, kocht und filtrirt dann; den Niederschlag, welcher auf dem Filter bleibt, wäscht man gut aus und löst ihn in verdünnter Salpetersäure.

Die Lösung kann nun salpetersaures Blei, Silber und Barium enthalten.

Man versetzt etwas der sauren Lösung mit Salzsäure und erhitzt zum Sieden. **Chlorsilber** fällt aus.

Den Rest der Lösung verdampft man zur Trockne, um alle Salpetersäure auszutreiben, nimmt mit Wasser auf und versetzt eine Probe der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. **Blei** und **Baryum** fallen aus. Entsteht kein Niederschlag, so fehlen beide.

Entsteht ein Niederschlag, so leitet man in die ursprüngliche Lösung Schwefelwasserstoff. Tritt Schwärzung ein, so ist **Blei** vorhanden (Vorausgesetzt, dass kein Silber gefunden wurde!).

Man filtrirt vom Schwefelblei ab und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure auf **Baryum.**

Capitel VIII.

Anleitung zur volumetrischen Analyse,

mit speciellster Rücksicht auf die Anforderungen der zweiten Ausgabe der Deutschen Pharmacopöe.

Inhalt des Capitels.

I. Die Apparate.

Das ganze folgende Capitel schliesst sich so eng an die Anforderungen der pharmaceutischen Praxis an, dass es zweckmässig sein wird, zuerst die Prinzipien anzugeben, nach welchen die zur volumetrischen Analyse nöthigen Apparate gearbeitet sein müssen, um allen Anforderungen, die der Apotheker und Apothekenrevisor an die Instrumente stellen kann, zu genügen und um in allen Fällen ein fehlerfreies Arbeiten zu ermöglichen.

Es ist zuerst wohl kaum nöthig zu betonen, dass auch zur Anstellung volumetrischer Bestimmungen eine gute analytische Wage zu benutzen ist, da ja alle volumetrischen Messungen auf eine Wägung gestützt sind.

Die Gewichte, welche der Apotheker gebraucht, sollen möglichst **richtige** Grammgewichte sein, d. h. das Grammstück des benutzten Gewichtssatzes soll gleich sein dem im luftleeren Raume bestimmten Gewichte derjenigen Wassermenge, welche bei 4° C. ein Würfel von 1 cm Höhe erfüllt; die übrigen Gewichte sollen auch **untereinander richtig** sein, d. h. das Gewicht eines jeden Gewichtsstückes des Satzes soll ein möglichst genaues Vielfache des Gewichtes vom kleinsten im Gewichtssatze enthaltenen Stücke sein.

Die Massgefässe, welche zum Titriren benutzt werden, sollen so eingetheilt sein, dass jeder als cc bezeichnete Raumtheil derselben bei 17,5° C. eine Menge Wasser fasst oder ausfliessen lässt (je nach dem Gebrauche, welchen man von dem betreffenden Massgefässe macht), welche, in der Luft gewogen, so schwer ist, wie ein Grammstück der oben geforderten Gewichte. Sie sollen also mit dem Gewichtssatze bis auf einen zu vernachlässigenden Fehler, welcher durch die Wägung des Wassers in Luft hervorgerufen wird — 1000 gr Wasser bei

17,5° C. in Luft gewogen, nehmen einen Raum von 1001 cc ein — **harmoniren.**

Wenn der Apotheker, wie man aus dem weiter unten Gesagten leicht selbst einsehen wird, um alle möglichen Fehler von vorne herein auszuschliessen nur Apparate und Gewichte anwenden sollte, die nach obigen Prinzipien gearbeitet sind, so ist damit keineswegs gesagt, dass es nicht möglich wäre, ohne so weit übereinstimmende Apparate richtige volumetrische Bestimmungen auszuführen; nur sind dann verschiedene Cautelen nicht ausser Acht zu lassen.

Es lassen sich nämlich bei allen hier in Betracht kommenden volumetrischen Bestimmungen mit **unrichtigen** Grammgewichten, die nur **untereinander übereinstimmen** müssen und mit **untereinander übereinstimmenden** Massgefässen, die **nicht** mit den Gewichten zu **harmoniren** brauchen, exakte Resultate erhalten, wenn man sich zur Herstellung der Normallösungen und zum Abwägen der zu prüfenden Substanzen desselben Gewichtssatzes bedient und auch alle zu prüfenden Lösungen von unbekanntem Gehalte an fester Substanz mit den Gewichten wägt, nicht misst; wenn man ferner die volumetrischen Prüfungen mit demselben Satze von Massgefässen ausführt, mit dem man die Normallösungen bereitet hat.

Sobald man die zu untersuchenden flüssigen Substanzen nicht wägt, sondern mit den Massgefässen misst, welche man zur Darstellung der Normallösung benutzt hat, so **müssen**, wenn man richtige Resultate erhalten will, Massgefässe und Gewichte **harmoniren.** Solche Messungen werden hier und da in der Praxis ausgeführt, wo das sp. Gew. der zu untersuchenden Flüssigkeiten von dem des Wassers wenig abweicht, und deshalb ist das Gesagte nicht zu übersehen.

Absolut richtige Massgefässe sind für die Titrirmethode an und für sich in keinem Falle nöthig.

Die Massgefässe.

Man braucht verschiedene Arten Massgefässe, welche man mit der Bezeichnung „Normalinstrumente“ von guten Firmen z. B. H. Geissler, Bonn a. Rh.; Dr. Hermann Rohrbeck, Berlin NW., Friedrichstr. 100 bezieht, nämlich
1. Masskolben, 2. Mischcylinder, 3. Messpipetten, 4. Messbüretten.

1. Die Masskolben.

Die Massflaschen sind dünnwandige Stehkolben, welche ein bestimmtes Mass fassen. Damit man dieses Mass genau ablesen kann, besitzen die Kolben an dem relativ engen Halse eine kreisförmige Marke, bis zu welcher sie angefüllt werden. Man braucht mindestens zwei Masskolben von 1000 cc, einen von 200 cc, zwei von 100 cc, einen von 50 cc. Die Literkolben sollen etwa eine Halsweite von 18 mm besitzen, die kleineren eine entsprechend geringere. Die Marke muss möglichst tief im Halse angebracht sein, damit man die Flüssigkeiten durch Schütteln gut mischen kann.

Die Literflaschen sollen bei 17,5° C. 1 Kilogramm Wasser (gewogen in Luft) **enthalten,** die kleineren Massgefässe entsprechend weniger, wenn sie bis zur Marke gefüllt sind.

2. Die Mischcylinder.

Die Mischcylinder sind starkwandige cylindrische Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln, welche etwa bis zu $^4/_5$ ihrer Höhe mit einer durchgehenden Graduirung versehen sind. Man braucht nur 2 Stück 500 cc-Flaschen (oder Literflaschen), die also bis zum obersten Theilstrich 0,5 kg Wasser von 17,5° C. fassen und in 5 cc eingetheilt sind. Fig. 14 stellt eine Literflasche dar.



Fig. 14.

3. Die Vollpipetten.

Die beste Form der Vollpipetten ist in Fig. 16 abgebildet. Die Marke muss möglichst tief angebracht sein; das untere Rohr einer jeden Pipette muss so eingerichtet sein, dass man mit der Pipette bis auf den Boden eines 500 cc-Kolbens hinabreichen kann.

Wenn man die Vollpipetten genau bis zu der Marke mit Wasser von 17,5° C. vollsaugt und auslaufen lässt, indem man zuletzt die Spitze der Pipette an die Wandung des Gefässes anlegt, in

welche man das Wasser bringen will, den letzten in der Pipette hängenden Tropfen also **abstreicht,** so soll sie bei 17,5° C. genau so viel Gramm Wasser **auslaufen lassen,** als die Zahl der cc beträgt, auf welche sie bemessen ist. Wie die Pipette beim Ablaufenlassen zu halten ist, zeigt Fig. 16. Man braucht je ein Stück von 50, 25, 20, 10, 5 und 2 Cubiccentimeter Inhalt.

4. Die Büretten.

Die Büretten sind möglicht genau cylindrische, mit einer durchgehenden Graduirung versehene Röhren, aus denen man die zu messenden Flüssigkeitsmengen ausfliessen lässt. Die Theilung muss so eingerichtet sein, dass jede als Cubiccentimeter bezeichnete Abtheilung der Röhre 1 g Wasser von 17,5° C. **ausfliessen lässt.**



Fig. 15.

Die Gay-Lussac'sche Ausgussbürette. Die Ausgussbürette ist in allen Fällen zu benutzen, zeichnet sich durch die Genauigkeit aus, mit welcher gemessen werden kann, ist aber für den Ungeübten etwas unbequemer in der Handhabung, als die Mohr'sche Bürette. Fig 15 stellt diese Bürette dar. Sie ist oben mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, in welchen ein mit Gummischlauch (g) versehenes Glasrohr (r) eingefügt ist.

Die Bürette soll 50 cc fassen, bis zu ihrem Nullpunkte, der sich oben in der Röhre befindet, nicht höher als 40 cm und in $^2/_5$ cc getheilt sein. Das Ausgussrohr (a) darf nicht zu schwach im Glase sein und muss etwa eine innere Weite von 3 mm haben. Der gebogene Schenkel (s) muss 2 cm Länge besitzen, darf an der Biegung nicht verengt sein und muss sich vorne gleichmässig conisch bis auf 2mm innere Weite verjüngen. Die Ausflussöffnung wird etwas mit Vaseline eingefettet.

Beim Gebrauch füllt man die Bürette bis zum Nullpunkte an, und giesst durch Neigen der Bürette aus. Bleibt ein Tropfen in der Spitze hängen, der ein weiteres Ausfliessen verhindert, so bläst man schwach durch den Gummischlauch. Auch um das Ausfliessen, bei Entnahme grösserer Portionen aus der Bürette, zu beschleunigen, bläst man vorsichtig in die Bürette.

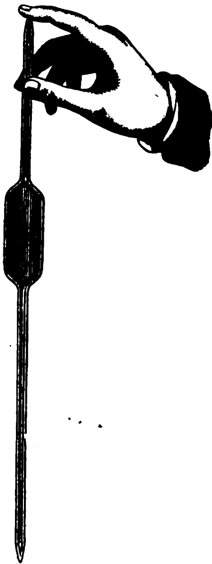


Fig. 16.



Fig. 17.

Die Mohr'sche Quetschhahnbürette. Die Bürette besteht aus einem graduirten cylindrischen Glasrohre, welches unten in ein dünneres Ende ausgezogen ist. Ueber letzteres ist ein Kautschukschlauch gezogen, in welchen ein Auslaufröhrchen eingeschoben wird. Zwischen dieses Röhrchen und die Bürettenröhre setzt man einen Quetschhahn auf das Kautschukrohr, welcher das Instrument abschliesst.

Die Bürette soll 50 cc fassen; der graduirte Theil der Röhre soll etwa 40 cm lang und in $^2/_5$ cc getheilt sein. Die Ausflussöffnung darf nicht weiter als 1 mm sein. Der Quetschhahn muss gut federn und das Drahtstück vom Beginn der Biegung bis zur Löthstelle der die eine Platte tragenden Drähte

muss 1,5 cm lang sein. Siehe Fig. 18. Fig. 17 stellt 2 in einem Stative befestigte Büretten dar. Man braucht zwei Büretten.

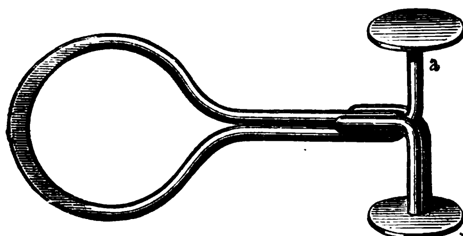


Fig. 18.

II. Nöthigste Prüfung der Massgefässe.

Man prüft zuerst die Vollpipetten, indem man sie mit Wasser füllt und mit Abstrich in eine bis zur unteren Marke gefüllte Ausgussbürette auslaufen lässt. Man notirt den Raum, welchen das aus der 2 cc-Pipette ausgelaufene Wasser einnimmt und beobachtet, ob die aus den grösseren Vollpipetten auslaufenden Wassermengen entsprechende Multipla sind. Zu berücksichtigen ist dabei, dass stets die ausgeflossenen Wassermassen vollständig in der Stehbürette zusammenlaufen müssen, dass also erst nach 10 Minuten beobachtet werden kann. Man lässt dann in die 50 cc-Masskolben einmal die Vollpipette von 50 cc, ein anderes Mal die Stehbürette auslaufen. (Nur das gilt dabei als ausgelaufen, was nach 10 Minuten langem Stehen in der Bürette fehlt). Beide Wassermengen müssen den 50 cc-Kolben genau bis zur Marke füllen. Man wägt dann das im 50 cc-Kolben enthaltene Wasser und das, welches die Mischcylinder und die grösseren Kolben enthalten, wenn sie bis zur Marke gefüllt sind, und untersucht ebenfalls, ob diese Gewichte entsprechende Multipla des Gewichtes von der Wassermenge sind, welche der 50 cc-Kolben fasst.

Selbstverständlich müssen alle Messungen und Wägungen mit Wasser von der gleichen Temperatur, in einem Raume mit möglichst constanter Temperatur vorgenommen werden.

Hat man die Massgefässe in dieser Weise geprüft, so kann man sich ein Urtheil über ihre gegenseitige Uebereinstimmung (siehe pg. 166) bilden. Hat man zu den angegebenen Wägungen die auch zur volumetrischen Analyse bestimmten Gewichte benutzt, so weiss man zugleich, ob Masse und Gewichte miteinander harmoniren.

Die Büretten müssen, wie schon gesagt, aus möglichst cylindrischen Röhren hergestellt sein.

III. Das Ablesen.

Das Ablesen muss in allen Fällen vor und nach Ausführung der Reactionen in gleicher Weise ausgeführt werden und darf nur an Flüssigkeiten vorgenommen werden, die eine Temperatur von 16—18° C. besitzen. Alle Massinstrumente, mit Ausnahme der Mohr'schen Bürette, fasst man beim Ablesen lose mit Daumen und Zeigefinger, oberhalb der Marke und lässt sie senkrecht hinabhängen. Man sucht sich dann einen Punkt, der in gleicher Höhe mit dem Auge liegt, in der Scheibe eines etwa 2—3 Meter vom Beobachter entfernten hellen Fensters, oder an einem Fensterkreuze, hält das Massgefäss etwa 25 cm weit vom Auge weg und das obere Ende der Flüssigkeitssäule in die Höhe des Auges. Man visirt dann über die Flüssigkeit hinweg nach dem markirten Punkte des Fensters und beobachtet so den Stand der Flüssigkeit. Fig. 19 gibt etwa das Bild, welches die Oberfläche der Flüssigkeit unter diesen Umständen bietet. Bei farblosen Flüssigkeiten liest man den Theilstrich ab, welchen der untere Bogen des Bildes (h) berührt, bei dunklen den Theilstrich, welcher mit d zusammenfällt.

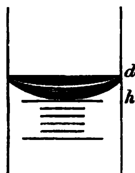


Fig. 19.

Mohr's Bürette stellt man so, dass sie sich zwischen einem Fenster und dem Beobachter befindet und bringt das Auge bei jeder Ablesung möglichst genau in die Höhe des Flüssigkeitsspiegels.

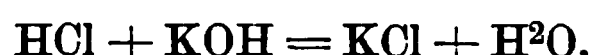
Vor der Vornahme der genauen Ablesung lässt man bei den Gay-Lussac'schen Büretten die Flüssigkeit mindestens drei Minuten lang von den Wänden des Rohres zusammenlaufen, stellt also die Bürette nach vollendeter Titrirung so lange aufrecht bei Seite, ebenso verfährt man bei der Mohr'schen Bürette.

IV. Alkalimetrie und Acidimetrie.

Alle in dem Folgenden zu benutzenden volumetrischen Reagentien werden möglichst in einer solchen Concentration hergestellt, dass ein Liter des Reagens bei der in Betracht kommenden Reaction äquivalent ist einem Gramm Wasserstoff. Diese Lösungen nennen wir dann Normallösungen. Zur Titrirung von Säuren und Alkalien wenden wir Normalkalilösung und Normalschwefelsäure oder Normalsalzsäure an.

Darstellungsmethode der Normalsalzsäure*).

Der Process bei der Sättigung von HCl durch KOH verläuft folgendermassen:



$$HCl + KOH = KCl + H^2O.$$

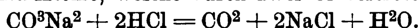
In einem Molekül Salzsäure ist hier ein Atom H wirksam. 1 Molekül HCl ist also für diesen Process äquivalent einem Atom H. Wir erhalten deshalb eine Normallösung, wenn wir so viel Gramm Salzsäure in einen Liter Normalsalzsäure hineinbringen, als die Molekulargewichtszahl der Salzsäure aussagt. Das Molekulargewicht des HCl = 36,5. Wir müssen aus diesem Grunde 36,5 g Salzsäure zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnen. Die officinelle Salzsäure enthält ungefähr 25 % HCl bei einem sp. Gewichte von 1,124. Nehmen wir 36,5 . 4, also 146 g Salzsäure, und verdünnen wir diese mit Wasser auf ein Liter, so haben wir eine annähernd richtige Normalsäure.

Wir brauchen nun ferner zur Acidimetrie eine Normalkalilösung. Da das beste Aetzkali des Handels, welches man zu Normallösungen anwendet, gewöhnlich nicht rein, ausserdem schwer abzuwägen ist, so können wir eine Normalkalilösung nicht durch einfaches Auflösen von 56 g Aetzkali (1 Mol. KOH in Grammen) herstellen, sondern wir müssen auf eine andere einfache Weise eine der Normalsalzsäure äquivalente Kalilösung herstellen, die dann auch eine Normallösung sein muss. Wir bereiten uns zu dem Zwecke eine Kalilösung von etwas grösserer Stärke als es die Normallösung beansprucht, setzen zu einer gemessenen Anzahl Cubiccentimeter der Kalilösung so lange eine gemessene Anzahl Cubiccentimeter von der Säure, bis Neutralisation eingetreten ist und verdünnen dann die gleiche Anzahl Cubiccentimeter, die wir zuerst nahmen, auf die Anzahl der von der Säure verbrauchten Cubiccentimeter. Wir erhalten dann eine Kalilösung, welche der Normalsäure äquivalent ist, also eine annähernd richtige Normalkalilösung, welche im Liter ungefähr 56,0 g KOH enthält.

*) Siehe Cap. VIII, IV c, 5.

Dass die Neutralisation eingetreten ist, erkennt man mittelst Phenolphtaleïn. Dieses wird durch Alkalien geröthet und durch einen sehr geringen Säureüberschuss entfärbt. Es nimmt an der Reaction keinen Antheil, dient nur als Anzeiger der beendeten oder überschrittenen Reaction, als **Indicator.**

Die beiden Normallösungen sind nun genau gleichwerthig; aber es hängt von der Salzsäure ab, ob sie auch genau normal sind. Um von der Salzsäure unabhängig zu sein, prüft man die beiden Lösungen auf ihren wirklichen Gehalt an Salzsäure und Kali durch ein constantes und reines Alkali, welches sich leicht abwägen lässt oder durch eine reine und unveränderliche Säure. Diese Prüfung nennt man die **Urprüfung.** Oxalsäure ist zur Urprüfung unzweckmässig, da man nie genau ihren Wassergehalt kennt. Sehr zweckmässig ist wasserfreies Natriumcarbonat. Natriumcarbonat ist 2werthig. Es enthält 2 Na-Atome, welche durch zwei Cl vertreten werden.



$$CO^3Na^2 + 2HCl = CO^2 + 2NaCl + H^2O.$$

$\frac{1}{2}$ Molekül CO^3Na^2 ist also gleichwerthig 1 Molekül HCl. Das Molekulargewicht des $CO^3Na^2 = 106$.

Um $\frac{106\text{ g}}{2} = 53$ g CO^3Na^2 zu sättigen, müssten wir also genau 1000 cc Normalsäure brauchen, mehr, wenn die Normalsäure zu schwach, weniger, wenn sie zu stark wäre. Wägen wir nun ein ganz beliebiges Quantum, z. B. 5,3 Gramm CO^3Na^2, ab und sehen zu, wie viel wir von der Salzsäure brauchen, um diese 5,3 g CO^3Na^2 zu sättigen. Brauchen wir z. B. 99,6 cc der Normalsalzsäure, so ist die Säure zu stark, denn wir mussten eigentlich 100 cc verbraucht haben.

Um also die Salzsäure und die Natronlauge wirklich richtig zu stellen, müssten wir 99,6 cc derselben auf 100 cc durch Wasser verdünnen. Solche kleine Fehler lassen sich aber schwer genau corrigiren und es ist deshalb zweckmässiger, den Fehler stets in Rechnung zu ziehen, um so mehr, da es bei leicht zersetzbaren Flüssigkeiten kaum möglich ist, anders zu verfahren. Wir suchen uns deshalb die Zahl, mit welcher wir die mit der unrichtigen Normallösung gewonnenen Resultate durch einfache Multiplication in richtige verwandeln können, den sogenannten **Correctionscoëfficienten.** Multipliciren wir mit dem Correctionscoëfficienten unsere Zahl, so wird sie gleich 100.

$$\text{Also } x \,.\, 99{,}6 = 100.$$

$$x = \frac{100}{99{,}6} = \frac{\text{Anzahl der normaler Weise nöthigen cc.}}{\text{Anzahl der gebrauchten cc.}}$$

Der Correctionscoëfficient (kurz Ccf.) ist also für dieses Beispiel = 1,004 und wir haben jedes Resultat, welches wir bei der Prüfung mit der unrichtigen Säure oder dem unrichtigen Kali erhalten mit 1,004 zu multipliciren, um es in ein richtiges zu verwandeln.

Nachdem wir so das Prinzip der Bereitung einer Normalsalzsäure auseinandergesetzt haben, gehen wir dazu über, die Darstellung der Normalschwefelsäure und des Normalkalis, sowie die Anwendung dieser Lösungen genau zu beschreiben. Normalschwefel-

säure hat für unsere Zwecke verschiedene Vorzüge vor der Salzsäure; vorzüglich ist sie nicht flüchtig wie die letztere. Wir arbeiten deshalb nur mit Normalschwefelsäure.

a. Darstellung der Indicatoren.

1. Phenolphtaleïnlösung.

Phenolphtaleïn $C^6H^4 < \begin{matrix} CO-C^6H^4(OH) \\ CO-C^6H^4(OH) \end{matrix}$ ist ein Körper, welcher beim Behandeln eines Gemisches von Phenol und Phenolsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln entsteht. Es muss fast weiss und körnig sein, bei 250—253° C. schmelzen, und die rothe, schwach alkalische Lösung muss durch Spuren eines Säureüberschusses sofort entfärbt werden.

Phenolphtaleïn löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser und ist auch in Aether löslich. Kohlensaure Alkalien und Aetzalkalien in geringerer Menge färben die Lösung roth oder violett. Durch einen grösseren Ueberschuss von Aetzalkalien und durch Säuren wird die rothe Lösung entfärbt. Freie Kohlensäure entfärbt Phenolphtaleïn sehr leicht, wie man sich durch Einleiten eines Kohlensäurestromes in die geröthete Lösung sofort überzeugen kann. Das Kochen einer Carbonate enthaltenden Lösung ist also beim Titriren zur Erreichung genauer Resultate durchaus nöthig.

Phenolphtaleïnlösung. Man löst ungefähr 1 g Phenolphtaleïn in 100 cc Weingeist von 60 Gewichtsprocenten.

2. Curcumapapier.

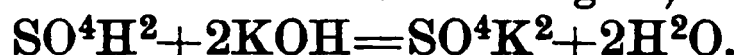
Man extrahirt pulverisirte Curcumawurzel 3mal mit einer zum Durchtränken mehr als genügenden Menge von Schwefelkohlenstoff, lässt das Pulver dann trocknen und zieht mit einer möglichst geringen Menge Chloroform aus. Die Chloroformlösung filtrirt man, verdünnt sie mit dem doppelten Gewichte Alkohol und tränkt gutes weisses Filtrirpapier mit dieser Tinctur. Alkalien und freie Borsäure färben das Papier braunroth, Eisenchlorid und Uran braun.

3. Cochenilletinctur.

3 g gepulverte Cochenille, 50 cc Weingeist, 200 cc Wasser werden macerirt und filtrirt. Die Lösung ist rothgelb und wird durch Alkalien violett. Durch CO^2 wird die violette Tinctur nicht gelb gefärbt.

b. Darstellung der Normalschwefelsäure und des Normalkalis.

Der Process, welcher bei der Sättigung des Kaliumhydroxyds durch Schwefelsäure vor sich geht, ist der folgende:



$$SO^4H^2 + 2KOH = SO^4K^2 + 2H^2O.$$

Die Schwefelsäure ist also zweiwerthig und wir müssen deshalb $^1/_2$ Mol. SO^4H^2 zum Liter lösen, wenn wir Normalschwefelsäure herstellen wollen. Das Molekulargewicht der SO^4H^2 ist 98, wir müssen also 49 g SO^4H^2 auf 1 L. verdünnen. Die reine Schwefelsäure enthält etwa 95 % SO^4H^2 und 5 % Wasser. Nehmen wir also 50 g concentrirte, reine Schwefelsäure für 1 Liter, so erhalten wir eine annähernd richtige Normalschwefelsäure.

Darstellung.

Man verdünnt in einem Masskolben 25 g reine, concentrirte Schwefelsäure mit Wasser zu 500 cc (Temperatur der Flüssigkeit beim Abmessen 17,5 ° C.). Hierauf füllt man eine Bürette genau bis zur obersten Marke voll und signirt sie mit SO^4H^2.

Man stellt sich ferner in einer gewöhnlichen Flasche eine Kalilauge dar, indem man 50 Theile möglichst reines und kohlensäurefreies Aetzkali in ungefähr 450 Theilen Wasser löst.

Von dieser Kalilauge misst man 20 cc mittelst einer Vollpipette in eine Porcellanschale von etwa 250 cc Inhalt, fügt etwa 30 cc der SO^4H^2 aus der Bürette zu und dann 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung. Man setzt weiter so lange SO^4H^2 hinzu, bis die Flüssigkeit gerade farblos ist und kocht die Flüssigkeit zum Austreiben der Kohlensäure 5 Minuten lang. Tritt wieder Röthung ein, so setzt man abermals langsam und tropfenweise zur kochenden Lösung SO^4H^2, bis die Flüssigkeit farblos wird. Die Anzahl der dazu verbrauchten cc der Normalschwefelsäure liest man genau ab.

Man gibt weiter, um das zuerst erhaltene Resultat zu controliren, nochmals 20 cc Kalilauge in die Schale und fügt von vorne herein die Anzahl der gebrauchten cc SO^4H^2 weniger 1 cc nebst 3 Tropfen des Indicators hinzu, kocht 5 Minuten und setzt dann in Pausen von 1 Minute zu der kochenden Flüssigkeit Tropfen für Tropfen von der SO^4H^2 zu, bis der letzte Tropfen Entfärbung bewirkt. Dann liest man die

verbrauchten cc der Normalschwefelsäure ab. Man verdünnt hierauf die zu starke Kalilauge so, dass sie äquivalent der Normalschwefelsäure wird. Hat man z. B. auf 20 cc der Kalilauge 30 cc Normalschwefelsäure gebraucht, so muss man 20 cc der Lauge auf 30 cc verdünnen, um sie mit der Schwefelsäure gleichwerthig zu machen. Will man sich 500 cc Normalkalilauge herstellen, so hat man also zu rechnen

$$30 : 20 = 500 : x$$

und hat nun 333,3 der starken Lauge in einem Mischcylinder von 500 cc Inhalt abzumessen und bis zur 500 cc-Marke mit Wasser aufzufüllen.

Hat man also auf 20 cc Kalilauge n cc Säure gebraucht, so hat man $\frac{10000}{n}$ cc der Kalilauge auf 500 cc zu verdünnen, um 500 cc Normalkalilauge zu erhalten.

Hat man die Lauge verdünnt, so prüft man nochmals, ob beide Lösungen genau äquivalent sind.

Man füllt auch die Kalilauge in eine Bürette ein, bringt etwa 25 cc **(wir wollen im Allgemeinen die Anzahl dieser cc k nennen)** derselben aus der Bürette in eine Porcellanschale, setzt 3 Tropfen des Indicators hinzu und etwa 23 cc Säure. Man erhitzt 5 Minuten lang zum Kochen und gibt dann tropfenweise Säure weiter zu, bis Entfärbung eintritt. Man kocht abermals 5 Minuten und fügt, wenn nöthig, nochmals Säure zu, bis die Flüssigkeit farblos bleibt. Man setzt dann zu der kochenden Lösung vorsichtig tropfenweise aus der Bürette, deren Flüssigkeitsstand man notirt, Kalilauge zu, bis Röthung erfolgt.

Nun liest man die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter der Kalilauge **(die wir n nennen)** und die Anzahl der verbrauchten cc der Säure **(die wir s nennen)** ab. Da die beiden Lösungen fast genau äquivalent sind, so findet man die Anzahl der zur Sättigung der abgemessenen cc des Alkalis gebrauchten cc Normalsäure, wenn man die Menge der zum Zurücktitriren gebrauchten Kalilösung von der verbrauchten Menge der Säure abzieht.

Hätten wir z. B. 25 cc Kalilösung titrirt und dazu zuerst 26 cc Säure gebraucht, dann wieder 1 cc Kali bis zur Rothfärbung, so hätten wir also $26 - 1 = 25$ oder $s - n = 25$ verbraucht, um 25 cc (k cc) zu sättigen. Die Lösungen wären dann gleich stark.

Sind die Lösungen noch nicht gleich stark, so verdünnt man entweder die Normalkalilauge oder setzt noch etwas von der stärkeren, unverdünnten Lauge hinzu.

Ist die **Normallauge zu stark,** hat man mehr cc Säure als k cc verbraucht, so muss man k cc Alkali auf das Volumen von s — n cc verdünnen **und sind noch m cc Normalkali in dem Masscylinder,** so berechnet man das Volumen, auf welches die m cc zu verdünnen sind, folgendermassen:

$$k : (s - n) = m : x$$

$$x = \frac{(s - n) . m}{k}$$

Hatte man beispielsweise 25 cc Normallauge abzumessen und zur Sättigung 28 cc Säure und dann wieder 1 cc Kalilösung, also 28 — 1 = 27 cc Säure gebraucht und im Maascylinder noch 450 cc Normalkalilauge, so rechnet man

$$25 : 27 = 450 : x$$

$$\frac{27 . 450}{25} = 486$$

und die 450 cc sind also auf 486 cc zu verdünnen.

Ist die Natronlauge zu schwach, hat man weniger Säure gebraucht, als man von der Normallauge zur Prüfung verwandte, so muss man im richtigen Verhältniss von der ursprünglichen starken Lauge zusetzen. Hätte man z. B. 25 cc Normallauge abgemessen und zur Sättigung zuerst 22 cc Säure und dann 1 cc Kalilauge verwenden müssen, so hätte man auf **25 cc Normallauge 21 cc Normalsäure gebraucht.**

Wir berechnen uns nun zuerst, wie viel Säure 25 cc von der stärkeren Lauge, die wir zur Normallösung verdünnt haben, zur Neutralisation brauchen. Wir hatten im obigen Beispiele angenommen, dass wir auf 20 cc Lauge 30 cc Normalsäure gebraucht hätten. Also müssen wir rechnen

$$20 : 30 = 25 : x$$

$$\frac{30 . 25}{20} = 37,5$$

und finden so, dass **25 cc der stärkeren Lauge 37,5 cc Normalsäure sättigen.**

Wir wollen durch Mischen beider Laugen eine solche herstellen, von welcher 25 cc 25 cc Säure sättigen und erhalten eine solche, wenn wir die Laugen im umgekehrten Verhältnisse der Differenzen zwischen der Stärke der unrichtigen Laugen und der gewünschten Lauge mischen.

		Differenz	Umgekehrtes Verhältniss
Gewünschte Stärke 25	Zu schwache Lauge 21	4	12,5
	Zu starke Lauge 37,5	12,5	4

Man nimmt also 12,5 cc schwache Lauge und mischt sie mit 4 cc starker Lauge und erhält so 16,5 cc Lauge der gewünschten Stärke.

Nehmen wir an, wir hätten in unserem Masscylinder noch 450 cc der zu schwachen Normallauge, so finden wir dann die Menge der zuzusetzenden Lauge nach dem Ansatze:

$$12{,}5 : 4 = 450 : x.$$

Berechnen wir x, so erhalten wir:

$$x = \frac{4.450}{12{,}5}$$

$$x = 144.$$

Setzen wir also zu den 450 cc der zu schwachen Normallösung 144 der starken Lauge zu, so erhalten wir eine richtige Normallösung.

Sind die Lösungen auf diesem Wege äquivalent gemacht, so überzeugt man sich durch eine nochmalige Titrirung der Normallauge durch die Normalsäure von ihrer Richtigkeit und schreitet dann zur Urprüfung, zur Bestimmung des Correctionscoëfficienten.

Bestimmung des Correctionscoëfficienten.

Man erhitzt in einer kleinen Parcellanschale über der Gas- oder Spiritusflamme etwa 2,5 g zerfallenes, reines kohlensaures Natrium (Natrium carbonicum siccum pur.) stark, bis keine Spur von Wasser mehr entweicht. Selbst Erhitzen bis zum Schmelzen ist gestattet. Das trockne Pulver bringt man noch warm in eine kleine Glasröhre und schliesst diese sorgfältig mit einem Korke. Man wägt dann die erkaltete Röhre mit Inhalt, giesst das Natriumcarbonat in eine passend grosse Porcellanschale und verschliesst das Röhrchen wieder. Das Gewicht des leeren Röhrchens zieht man von dem Gewichte des gefüllten ab und hat so das genau bestimmte Gewicht der in der Schale befindlichen Soda. Man löst die Soda in etwa

20 cc Wasser, setzt 3 Tropfen des Indicators und so lange von der Normalsäure zu, bis gerade Entfärbung eintritt. Man titrirt dann weiter wie oben angegeben.

Bei einem Versuche wurden auf 2,05 g **(d Gramme)** CO^3Na^2 40 cc Normalsäure und 0,5 Normalkali gebraucht, also 39,5 cc **(n cc)** Normalsäure. Das Molekulargewicht des CO^3Na^2 ist 106, das halbe also 53. Den Correctionscoëfficienten **(c)** finden wir also aus diesen Zahlen nach folgender Formel.

$$c = \frac{d \,.\, 18,868}{n}$$

Denn: 2,05 (d) brauchten 39,5 (n) der unrichtigen Normallösungen.

Nach dem Ansatze

$$53 : 1000 = 2,05 : x$$

sollten wir von richtiger Normallösung 38,6 brauchen. Multiplicirt man 39,5 (n) mit dem Correctionscoefficient (c), so erhält man 38,6. Also

$$c \,.\, 39,5 = 38,6$$

$$c = \frac{38,6}{39,5}$$

$$c = 0,977.$$

Wir hätten auf diese Weise 2 äquivalente Normallösungen hergestellt und den Correctionscoëfficienten für beide bestimmt.

Zehntelnormallösungen.

In manchen Fällen ist es zweckmässig, schwächere Lösungen zum Titriren anzuwenden, weil dadurch die Genauigkeit der Analyse erhöht werden kann. Man stellt sich dann Zehntelnormallösungen oder Hundertstelnormallösungen her. Zehntelnormalschwefelsäure und Zehntelnormalkali erhält man, indem man 50 cc der Normalsäure oder des Normalkalis in einer Vollpipette abmisst, in einen 500 cc-Kolben bringt und diesen dann bis zur Marke mit Wasser füllt.

c. Volumetrische Bestimmungen vermittelst Normalsäure und Normalalkali.

1. Kalkwasser.

Die Pharmacopöe verlangt, dass das Kalkwasser einen Gehalt von 0,098 bis 0,112 % CaO besitzen soll; denn sie

will, dass 100 cc Kalkwasser, wenn dieselben mit 3,5—4 Normalsalzsäure gemischt werden, nicht sauer reagiren. Die Prüfung nach der Pharmaopöe ist also so auszuführen, dass man 100 cc des Kalkwassers mit 3 Tropfen des Indicators versetzt und 3,5 cc Normalsalzsäure oder Normalschwefelsäure zufliessen lässt. Bleibt die Flüssigkeit roth, so ist das Kalkwasser vorschriftsmässig.

Bestimmung des Procentgehaltes.

Man bringt 100 cc (2 Vollpipetten à 50 cc) Kalkwasser in eine Porcellanschale, fügt 3 Tropfen des Indicators, ferner langsam so lange Zehntelnormalschwefelsäure zu, bis die Farbe verschwindet, und einen Ueberschuss von 5 Tropfen der Schwefelsäure. Man erhitzt dann zum Sieden und fügt vorsichtig und tropfenweise Zehntelnormalalkali zu, bis Röthung eintritt. Hat man richtig gearbeitet, so muss, wie in allen weiteren Fällen, ein Tropfen Zehntelnormalsäure genügen, Entfärbung der rothen Flüssigkeit hervorzurufen, ein abermals zugesetzter Tropfen Zehntelnormalkali muss bleibend röthen.

Das Molekulargewicht des CaO = 56, CaO ist 2 werthig. 1 cc Zehntelnormalsäure zeigt daher 0,0028 g Kalk an.

Hat man auf 100 cc Kalkwasser m cc Säure, dann n cc Kalilösung, also eigentlich m — n = d cc Säure gebraucht, so hat man nur d . 0,0028 zu berechnen, um den Procentgehalt zu finden, da diese Zahl das Gewicht des CaO bezeichnet, welches in 100 cc Kalkwasser enthalten ist.

Findet man z. B., dass man auf die 100 cc Kalkwasser 43 cc Zehntelnormalsäure und dann bis zur Rothfärbung 3 cc Zehntelnormalkali gebraucht hat, so hat man also

$$m - n = d \text{ oder } 43 - 3 = 40$$

und durch Multiplication

$$d \,.\, 0{,}0028, \text{ also } 40 \,.\, 0{,}0028 = 0{,}112.$$

100 cc enthalten daher 0,112 g CaO, also 0,112 Procent.

2. Ammoniakflüssigkeit.

Die Phamacopöe verlangt einen Gehalt von 10 % NH^3 (4 g [genauer 3,995 g] bedürfen zur Sättigung 23,5 cc Normalsäure).

Bestimmung des Procentgehaltes.

Man lässt in ein kleines, tarirtes, mit Uhrglas bedecktes Becherglas aus einer Vollpipette 10 cc Ammoniak einlaufen, wägt das eingelaufene Ammoniak genau und notirt das Gewicht = g. Man lässt in eine Porcellanschale aus derselben Pipette wieder 10 cc einlaufen, verdünnt mit 50 cc Wasser, versetzt mit 3 Tropfen des Indicators, ferner bis zur Entfärbung mit Normalsäure, dann mit einem weiteren Ueberschuss von 5 Tropfen der Säure. Man titrirt mit Normalkali unter fortwährendem Kochen zurück. Man controlirt den Versuch nochmals mit einer neuen Portion Ammoniak, der man von vorne herein die berechnete Menge Säure und einen Ueberschuss von 3 Tropfen Säure zusetzt.

1 cc Normalsäure = 0,017 g NH^3.

Man findet den Procentgehalt nach folgender Formel:

m = gebrauchte Säure,
n = gebrauchtes Alkali,
m — n = d,
g = Gewicht des Ammoniaks.

$$\text{Procentgehalt} = \frac{d \,.\, 1{,}7}{g}$$

denn $g : (d \,.\, 0{,}017) = 100 : x$.

3. Kaliumcarbonat.

Die Pharmacopöe verlangt für Kalium carbonicum einen Gehalt von mindestens 95 % CO^3K^2, für Pottasche 90 % CO^3K^2.

Man löst 2 g der Salze in 50 cc Wasser, setzt etwas Cochenilletinctur zu und lässt zu der kalten Flüssigkeit Normalschwefelsäure bis zur Entfärbung zufliessen. Dazu muss man für Kalium carbonicum mindestens 27,4 cc (= 94,65 %), für Potasche mindestens 26 cc (= 89,85 %) Normalsäure brauchen.

Bestimmung des Procentgehaltes.

Man wägt 2 g des Kaliumcarbonates ab, löst in 50 cc Wasser, erhitzt zum Sieden, setzt 3 Tropfen Phenolphtaleïn zu, übersättigt mit Salzsäure und kocht noch 5 Minuten lang. Man gibt dann Alkali bis zur Röthung zu und wiederum Säure bis zur Entfärbung, kocht 5 Minuten und fügt ferner

zu der kochenden Lösung so lange Säure, bis auch nach 5 Minuten langem Kochen keine Röthung mehr eintritt. Dann titrirt man vorsichtig mit Alkali bis zur Röthung zurück.

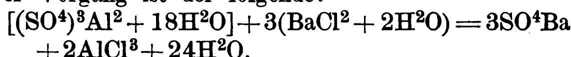
1 cc Normalsäure $= 0{,}069\ CO^3K^2$.

Procentgehalt $= 3{,}45\ .\ d$.

4. Aluminiumsulfat.

Setzt man zu Aluminiumsulfat Normalkalilösung, so wird die Thonerde gefällt, und die alkalische Reaction tritt erst ein, wenn alle Thonerde ausgefallen ist. Da die Sulfate leicht basische Salze bilden, so muss man die SO^4H^2 vor der Ausführung der volumetrischen Bestimmung durch HCl ersetzen; dies geschieht durch Behandlung mit $BaCl^2$. Man löst, um das Aluminiumsulfat nach der Vorschrift der Pharmacopöe zu prüfen, 1 g $[(SO^4)^3Al^2+18\ H^2O)$ in 10 cc Wasser, setzt Chlorbaryumlösung hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt (1,2 Baryumchlorid in 60 cc Wasser), und darauf einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung. Man lässt hiernach etwa 7,5 cc Normalkalilösung zufliessen, kocht eine Zeit lang, zur Vertreibung der Kohlensäure und tröpfelt dann langsam weiter Normalkali bis zum Eintritt der Rothfärbung zu der kochenden Lösung. Man muss 8,3—8,7 cc Kalilösung verbrauchen.

Der Vorgang ist der folgende:



$$[(SO^4)^3Al^2+18H^2O]+3(BaCl^2+2H^2O)=3SO^4Ba$$
$$+2AlCl^3+24H^2O.$$



$$AlCl^3+3KOH=Al(OH)^3+3KCl.$$

1 cc Normalkali $= 0{,}01713\ Al^2O^3$

1 cc „ $= 0{,}00913$ Al.

5. Salzsäure.

Bestimmung des Procentgehaltes.

Die Pharmacopöe verlangt einen Gehalt von 25% HCl. Man lässt aus einer Vollpipette 2 cc der zu prüfendeuden Salzsäure in ein kleines tarirtes Glasstöpselfläschchen laufen und wägt die Salzsäure (das Gewicht sei g).

Man lässt aus derselben Pipette 2 cc der Salzsäure in 60 cc Wasser laufen, setzt 3 Tropfen Phenolphtaleïn und so viel Normalkali zu, dass eben Rothfärbung eintritt und erhitzt 5 Minuten lang zum Sieden. Man gibt dann zur siedenden Lösung tropfenweise Normalschwefelsäure zu, bis gerade Entfärbung eintritt und titrirt sofort mit Kali zurück bis zur Rothfärbung.

$$1 \text{ cc Normalkali} = 0{,}0365 \text{ HCl.}$$

Ist das Gewicht der zu prüfenden Salzsäure = g,
das Gewicht des angewandten Normalkalis = n,
das Gewicht der gebrauchten Normalsäure = m
und n — m = d,

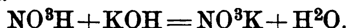
so ist der Procentgehalt $= \frac{3{,}65 \,.\, d}{g}$.

Mit der so geprüften Säure kann man leicht genau richtige **Normalsalzsäure** herstellen.

6. Salpetersäure.

Bestimmung des Procentgehaltes.

Die Pharmacopöe verlangt einen Gehalt von 30 % NO^3H. Man verfährt wie bei der Salzsäure, wendet aber 5 cc Säure zur Prüfung an.



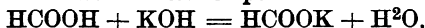
$$NO^3H + KOH = NO^3K + H^2O.$$

$$1 \text{ cc Normalkali} = 0{,}063 \text{ g } NO^3H.$$

$$\text{Procentgehalt} = \frac{6{,}3 \,.\, d}{g}.$$

7. Ameisensäure.

Die Pharmacopöe verlangt einen Gehalt von 25 % CH^2O^2. Man verfährt wie bei der Salpetersäure:



$$HCOOH + KOH = HCOOK + H^2O.$$

$$1 \text{ cc Normalkali} = 0{,}046 \text{ g } CH^2O^2.$$

$$\text{Procentgehalt} = \frac{4{,}6 \,.\, d}{g}.$$

8. Essigsäure.

Ungefärbte Essigsäurelösungen titrirt man wie Salpetersäure.

Acidum aceticum soll 96 % $C^2H^4O^2$ enthalten;
man verwendet 2 cc der Säure.

Acidum aceticum dilutum sollen 30 % $C^2H^4O^2$ enthalten;
man verwendet 5 cc der Säure.

Acetum soll mindestens 6 % $C^2H^4O^2$ enthalten;
man verwendet 20 cc.

Acetum pyrolignosum rectificatum. Wie Acetum.

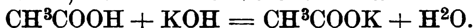
Für dunkel gefärbte Essigsäurelösungen wendet man Curcumapapier als Indicator an.

Acetum pyrolignosum crudum.

Der Gehalt an Essigsäure soll nach der Pharmacopöe mindestens 6% betragen.

Man bestimmt das Gewicht von 20 cc des Essigs, misst dann 20 cc in eine Schale und setzt so lange Normalkali zu, bis ein kleiner, mit einem spitzen Glasstabe auf einen Streifen Curcumapapier gesetzter Tropfen eine braunrothe Färbung des Papieres hervorbringt. Hierauf fügt man so lange tropfenweise Normalschwefelsäure zu, bis beim Aufsetzen und langsamen Auseinanderfliessen des Tropfens in einem Zeitraum von 10 Secunden kein brauner Ring mehr innerhalb des nassen Fleckes bemerkbar wird. Die Beobachtung der Färbung darf nicht nach dem Trocknen des Fleckes geschehen, da essigs. Natrium beim Trocknen das Curcumapapier bräunt.

Man wiederholt die Bestimmung einige Male, um den Punkt genau zu finden, bei dem die Reaction eben erlischt.



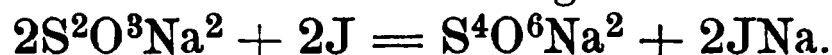
$$CH^3COOH + KOH = CH^3COOK + H^2O.$$

$$1 \text{ cc Normalkali} = 0{,}060 \; C^2H^4O^2.$$

$$\text{Procentgehalt} = \frac{d \,.\, 6}{g}$$

V. Jodometrie.

Wenn man Jod und thioschwefelsaures Natrium zusammenbringt, so zersetzen sie sich nach folgender Gleichung:



$$2S^2O^3Na^2 + 2J = S^4O^6Na^2 + 2JNa.$$

Freies Jod färbt Stärke blau und letztere kann deshalb bei dieser Zersetzung als Indicator dienen. Färbt man Jodlösung durch Zusatz von Kleister blau, so wird sie sofort entfärbt, wenn man eine äquivalente Menge von Natriumthiosulfat zufügt. Man kann also auf diese Weise die Menge des freien Jodes genau messen. Jod übt eine quantitativ verlaufende oxydirende Wirkung auf viele Substanzen aus, welche gestattet, die Mengen der letzteren zu messen. Das Gesagte enthält die hauptsächlichsten Prinzipien der Jodometrie.

Darstellung des Zehntelnormal-Jodes und Zehntelnormal-Natriumthiosulfates und des Indicators.

a. Stärkelösung.

Man rührt 5 g Kartoffelstärke mit 20 g kaltem Wasser an, setzt dann eine Lösung von 25 g Chlorzink in 100 g Wasser zu

und kocht am Rückflusskühler, bis der Kleister ganz dünnflüssig ist. Man verdünnt auf 500 g und filtrirt.

b. Die Zehntelnormallösungen.

Jodlösung.

Man wägt etwa 0,05 Moleküle Jod in Grammen, also (J = 127) 6,4 g Jod, und 10 g jodsäurefreies Jodkalium*) ab, bringt beides in einen 500 cc-Kolben und löst es in 20 cc Wasser. Man füllt nach der Lösung der Substanzen den Kolben bis zur Marke mit Wasser an.

Thiosulfatlösung.

Man löst in einem Mischcylinder von 500 cc Inhalt 13,0 g (1 Mol. $S^2O^3Na^2 + 5H^2O = 248$, also eigentlich 12,4) Natriumthiofultat in destillirtem Wasser und füllt den Kolben genau bis zur Marke mit Wasser voll.

Gleichstellung der beiden Zehntelnormallösungen.

Man mischt 3 cc Stärkelösung mit etwa 30—40 cc der Thiosulfatlösung, welche man aus einer Bürette auslaufen lässt und deren Menge (m) man genau notirt, in einem Becherglase von etwa 200 cc Inhalt. Man stellt das Becherglas auf einen Bogen weisses Papier und gibt aus einer Bürette so lange vorsichtig Jodlösung zu, bis eben Blaufärbung eintritt, dann liest man den Stand der Jodlösung an der Bürette ab. Man mischt dabei jeden einfallenden Tropfen der Jodlösung sofort durch Umrühren mit einem Glasstabe mit der Flüssigkeit im Becherglase.

Sind die Lösungen äquivalent, so wird man von beiden die gleiche Anzahl cc verbraucht haben. Gewöhnlich ist aber eine Lösung (meist die Thiosulfatlös.) stärker als die andere und man muss dann die übrig gebliebene Menge dieser stärkeren Zehntelnormallösungen verdünnen.

Hat man m cc Thiosulfatlösung und n cc Jodlösung verbraucht und sind von der Thiosulfatlösung noch r cc in dem Mischcylinder, so hat man, um das Volumen (x) in cc zu finden, auf welches man die r cc Thiosulfatlösung zu verdünnen, anzusetzen:

---

*) Ob das KJ Jodsäure enthält, erkennt man, wenn man einen Tropfen Stärkelösung zu einer Lösung des KJ zusetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Ist JO^3H vorhanden, so tritt Bläuung ein. Durch starkes Erhitzen des trocknen KJ lässt sich die JO^3H in JH umwandeln.

$$m : n = r : x$$

$$x = \frac{n \cdot r}{m}$$

Man verdünnt also die r cc der Thiosulfatlösung unter diesen Umständen auf $\frac{n \cdot r}{m}$ Cubiccentimenter und erhält so zwei äquivalente Lösungen. Man prüft dieselben nochmals gegen einander in der vorher beschriebenen Weise und geht dann dazu über, den Correctionscoëfficienten (c) zu bestimmen.

Bestimmung des Correctionscoëfficienten.

Man wägt 0,8 g Jod (nicht genau zu wägen nöthig) ab, reibt es zu Pulver und trocknet es 12 Stunden über Schwefelsäure in einem kleinen, nicht eingefetteten Exsiccator. Das hierzu benutzte Jod muss völlig rein sein*).

Man füllt das trockene Jodpulver in zwei kleine, gewogene Röhrchen, die mit den mitgewogenen Korkstöpseln (besser Glasstöpseln) verschlossen werden und wägt die gefüllten Röhrchen wieder.

Man wirft dann ein geöffnetes Röhrchen in ein Kölbchen, in welchem sich eine Lösung von 1 g Jodkalium in 10 cc Wasser befindet. Nach der Lösung des Jodes setzt man Zehntelthiosulfatlösung zu, bis Entfärbung eintritt, dann 3 cc Stärkelösung und endlich so lange Jodlösung, bis Blaufärbung eintritt.

Hat man d Gramm Jod angewandt,
t cc Thiosulfatlösung und
j cc Jodlösung verbraucht, und ist
$t - j = n$,
so findet man den Correctionscoëfficienten (c) nach der Formel

$$c = \frac{1000 \cdot d}{12{,}7 \cdot n}$$

*) Reines Jod stellt man sich her, indem man auf den Boden eines gewogenen Becherglases 2 g bestes Jod des Handels gibt, dann ein anderes gewogenes Becherglas, welches ziemlich lose in dasselbe hineinpasst, mit Wasser füllt und so in das grössere Glas hineinsetzt, dass die Böden der beiden Gläser etwa 2,5 cm von einander abstehen. Man erhitzt den Apparat, welchen man auf ein Drahtnetz stellt, durch eine kleine Flamme, bis das Jod etwa zur Hälfte sublimirt ist, nimmt dann das kleinere Glas heraus, streicht das reine Jod von demselben ab und löst den nicht sublimirten Rest, dessen Gewicht man ja leicht findet, weil man das Gewicht der Gläser kennt, in Jodkaliumlösung, um es zur Herstellung der Zehnteljodlösung zu verwenden.

c. Volumetrische Bestimmungen vermittelst Zehntelnormal-Jod und Zehntelnormal-Natriumthiosulfat.

(Alle Resultate sind mit dem Correctionscoëfficienten zu multipliciren.)

1. Freies Jod.

Jod.

Etwa 0,2 g (genau gewogen) Jod und ungefähr 0,5 g Jodkalium werden in 10 cc Wasser gelöst, mit 40 cc Wasser verdünnt, so lange mit Zehntel-Thiosulfatlösung versetzt, bis Entfärbung eintritt, mit 2 cc Stärkelösung vermischt und mit Zehnteljodlösung versetzt, bis Blaufärbung erfolgt. Aus der verbrauchten Menge des Thiosulfates (minus der verbrauchten Menge der Jodlösung) wird der Procentgehalt des untersuchten Jodes an reinem Jod berechnet. 1 cc Zehntel-Thiosulfat = 0,0127 Jod. Nach der Pharmacopöe ist eine Verunreinigung durch 1,6% fremde Substanzen gestattet; denn verbrauchte man nur 15,5 cc Zehntelnormallösung auf 0,2 g Jod, wie es die Pharmacopöe erlaubt, so wären in den 0,2 g des zu prüfenden Jodes

15,5 . 0,0127 g enthalten, d. h. 0,19685 g,
also 9,84% reines Jod.

Jodtinctur.

Bei der Prüfung der Jodtinctur verfährt man in ähnlicher Weise, indem man 2 cc Jodtinctur aus einer Vollpipette ausfliessen lässt, wägt und nach Zusatz von 0,5 Jodkalium, welches man in 25 cc Wasser gelöst hat, und 2 cc Stärkelösung mit Thiosulfatlösung und dann mit Jodlösung titrirt.

Die Jodtinctur muss mindestens 96,4% reines Jod enthalten.

2. Chlor und unterchlorige Säure.

Chlor kann direct durch Natriumthiosulfat gemessen werden, da das Cl in derselben Weise auf dieses Reagens wirkt wie Jod; doch ist es bequemer durch das freie Chlor Jod aus Jodkalium frei zu machen und die Menge dieses freien Jodes zu bestimmen. Bringt man Jodkalium und freies Chlor zusammen, so geht folgender Process vor sich:



$$Cl + JK = ClK + J;$$

ein Atom Chlor setzt ein Atom Jod in Freiheit.

Chlorwasser.

Das Chlorwasser soll nach der Pharmacopöe mindestens 0,4% freies Chlor enthalten.

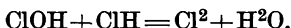
Man misst 20 cc Chlorwasser mit einer Vollpipette ab, setzt eine Lösung von 1 g Jodkalium in 10 cc Wasser zu und dann so lange Natriumthiosulfat, bis Entfärbung eingetreten ist. Man versetzt hierauf mit 3 cc Stärkelösung und lässt Jodlösung genau bis zur Blaufärbung zufliessen. Man berechnet den Procentgehalt.

1 cc Zehntelnormal-Thiosulfat = 0,00355 g Chlor.

Chlorkalk.

Die Pharmacopöe verlangt, dass der Chlorkalk mindestens 20% wirksames Chlor enthalte.

Unterchlorige Säure zersetzt sich mit Salzsäure nach folgender Gleichung:



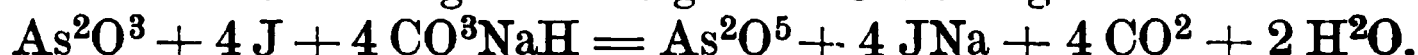
$$ClOH + ClH = Cl^2 + H^2O.$$

Auch aus Chlorkalk macht Salzsäure alles bei seiner Anwendung wirksame Chlor in ähnlicher Weise frei. Das durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Chlor lässt sich dann, wie oben angegeben, bestimmen.

Man verfahre genau nach der Vorschrift der Pharmacopöe.

3. Arsenige Säure.

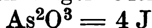
Bei Gegenwart von Natriumbicarbonat setzt sich arsenige Säure mit Jodlösung nach folgender Gleichung um.



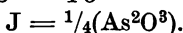
$$As^2O^3 + 4\,J + 4\,CO^3NaH = As^2O^5 + 4\,JNa + 4\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

Saure Lösungen sind nicht gut anwendbar, weil die Reaction in sauren Lösungen sehr langsam verläuft; Carbonate und kaustische Alkalien zersetzen sich mit Jod, deshalb muss man Bicarbonate zusetzen.

Es entspricht nach obiger Gleichung



$$As^2O^3 = 4\,J$$



$$J = {}^1/_4(As^2O^3).$$

Das Molekulargewicht von $As^2O^3 = 198$.

1 cc Zehntelnormal-Jodlösung zeigt also bei diesem Processe 0,00495 g As^2O^3 an.

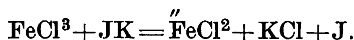
Titriren von Liquor Kalii arsenicosi.

Die Pharmacopöe verlangt einen genauen Gehalt von 1 % arseniger Säure. Man lässt aus einer Vollpipette 5 cc Fowler-sche Lösung in ein Becherglas von etwa 80 cc Inhalt einlaufen und bestimmt das Gewicht der Lösung genau. Man verdünnt mit 20 cc Wasser und setzt 1 g Natriumbicarbonat zu, nach Lösung desselben und Zugabe von 1 cc Stärkelösung lässt man Jodlösung bis zur Blaufärbung einfliessen.

Man berechnet aus der Menge der verbrauchten Jodlösung den Procentgehalt.

4. Eisen in Eisenoxydsalzen.

Eisenoxydsalze setzen sich bei Gegenwart von freier Salzsäure und Wasser mit Jodkalium in der Wärme in folgender Weise um:



$$FeCl^3 + JK = \overset{\prime\prime}{Fe}Cl^2 + KCl + J.$$

Es wird für ein Aton $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ ein Atom J frei. Man kann also aus der Menge des frei gewordenen Jodes die Menge des in einem Salze enthaltenen dreiwerthigen Eisens berechnen. Das Jod misst man mit Natriumsulfat.

1 cc Zehntelnormal-Thiosulfat = 0,0056 g Fe
= 0,0072 g FeO
= 0,0080 g Fe^2O^3.

Ferrum carbonicum saccharatum.

Die Pharmacopöe verlangt einen Gehalt von mindestens 9,5 % Eisen.

Man erhitzt in einem Porcellanschälchen 1 g des Präparates, bis aller Zucker verkohlt und der grösste Theil der Kohle verbrannt ist. Man zerreibt die rückständige Kohle im Schälchen zu Pulver und kocht sie mit Salzsäure aus, der man einige Kryställchen von Kaliumchlorat zusetzt. Man filtrirt die Kohle ab und wäscht das Filter sorgfältig nach. Man fügt dann noch ein paar Körnchen Kaliumchlorat zu, um alles Eisen in Chlorid überzuführen, verdünnt auf etwa 100 cc und erhitzt bis zur völligen Beseitigung des Chlorgeruches der Lösung. Man füllt nun die Flüssigkeit, die jetzt etwa 50 cc betragen wird, in eine Glasstöpselflasche von etwa 400 cc Inhalt, gibt 2 g Jodkalium zu, bindet den Glasstöpsel fest auf

und stellt die Flasche eine Stunde lang auf die Platte des Dampfbades. Man lässt die Lösung völlig erkalten, öffnet die Flasche, verdünnt die Lösung auf etwa 300 cc und fügt 3 cc Stärkelösung und so lange Zehntelnormal-Thiosulfatlösung zu, bis die Flüssigkeit gerade entfärbt ist. Die Anzahl der an Thiosulfatlösung verbrauchten Cubiccentimeter multiplicirt mit 0,0056 gibt den Gehalt von 1 g Eisensacharat an Fe in Grammen an. Man berechnet daraus den Procentgehalt.

Ferrum oxydatum saccharatum solubile.

2 g des Präparates werden ebenso behandelt wie Ferr. carb. saccharat. Es muss mindestens 2,8 % Fe enthalten.

Liquor Ferri acetici.

Die Flüssigkeit soll mindestens 4,8 % Eisen enthalten. Man bestimme den Procentgehalt nach der Vorschrift der Pharmacopöe.

VI. Oxydimetrie.

Die Anwendung des Kaliumpermanganates in der volumetrischen Analyse beruht darauf, dass dieser Körper sehr leicht Sauerstoff abgibt und als Oxydationsmittel wirkt. In vielen Fällen verlaufen diese Oxydationsvorgänge quantitativ, und die Menge des reducirten Permanganates kann dann ein Mass für die Menge des oxydirten Körpers abgeben. Ein Indicator wird bei diesen Methoden nicht gebraucht, da die Lösung des Permanganates selbst eine intensive Farbe besitzt, und ein Ueberschuss desselben an dieser Farbe leicht zu erkennen ist. Bei den unten zu besprechenden Bestimmungsmethoden des Fe in verschiedenen Salzen desselben gibt 1 Mol. MnO^4K eine Menge Sauerstoff ab, welche äquivalent ist 5 At. Wasserstoff. Wir müssen also als Normallösung eine Lösung bezeichnen, welche im Liter $^1/_5$ Mol. MnO^4K in Grammen enthält. Es wird meist nur Zehntelnormallösung verwandt. Die Lösung ist nicht haltbar; man muss deshalb den Correctionscoëfficienten derselben von neuem bestimmen, wenn sie einige Zeit gestanden hat. Man verwendet zu ihrer Messung niemals die Quetschhahnbürette, weil das MnO^4K durch den Kautschukschlauch zersetzt wird.

a. Darstellung der Zehntelnormallösung des Kaliumpermanganates.

Darstellung der Zehntelnormallösung.

Das Molekulargewicht des Permanganates ist 158. Zur Darstellung der Zehntelnormallösung müssen wir $^1/_{50}$ Mol. des Salzes zu 1 Liter lösen. $^1/_{50}$ Mol. = 3,16.

Man löst also 1,6 g möglichst reines Kaliumpermanganat mit Wasser im 500 cc-Kolben zu 500 cc Flüssigkeit auf.

Genaue Bestimmung der Stärke der Lösung.

Circa 0,2 g blanken, ungeglühten Eisendraht wägt man **genau** und bringt ihn in ein kleines Kochfläschchen (etwa 60 cc Inhalt), welches 20 cc verdünnte Schwefelsäure enthält und in welches man kurz vor Einführung des Eisens einen kleinen Krystall von Natriumcarbonat geworfen hat. Man schliesst das Fläschchen sofort mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen, in dessen Durchbohrung ein Kautschukventil eingesetzt ist. Dieses stellt man folgendermassen her. Man zieht über ein Glasröhrchen, r (Fig. 20), welches man in die Durchbohrung des Pfropfens einsetzt, ein Stückchen starkwandigen Kautschukschlauch, k, schliesst diesen oben mit einem Glasstäbchen, s, und macht mit einem scharfen Federmesser einen Längsschnitt, v, in die Mitte des Schlauches, k. Ist das Eisen unter Anwendung mässiger Wärme (Erhitzen über der Flamme, auf dem Drahtnetze) gelöst, so lässt man erkalten. Die kalte Lösung giesst man in ein Becherglas, welches 100 cc Wasser und 10 cc verdünnte Schwefelsäure enthält und spült das Kölbchen mit 100 cc Wasser nach. Man stellt nun das Becherglas auf einen Bogen weisses Papier und lässt so lange aus einer gefüllten Gay-Lussac'schen Bürette Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit (gegen in einem Becherglase befindliches reines Wasser) eben röthlich erscheint. Erfordern g Gramm Eisendraht n Cubiccentimenter Permanganatlösung, so findet man die Menge des Eisens, welche 1 cc der Lösung anzeigt, nach folgendem Ansatze:

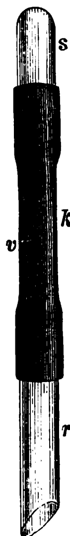


Fig. 20.

$$n : g = 1 : x$$

$$x = \frac{g}{n}.$$

Sind z. B. auf
I. 0,23 g Eisen 43,2 cc Permanganatlösung,
II. 0,245 „ „ 46,7 „ „
gebraucht, so setzt man an:

$$43{,}2 : 0{,}23 = 1 : x \qquad x = 0{,}00534$$
$$46{,}7 : 0{,}24 = 1 : x \qquad x = 0{,}00514.$$

Nehmen wir aus diesen zwei Bestimmungen das Mittel, so zeigt 1 cc dieser Permanganatlösung 0,00524 g Fe an. Man schreibt deshalb am besten gleich auf die Standflasche der Lösung:

Annähernde Zehntelnormallösung von Kaliumpermanganat
1 cc = 0,00524 g Eisen.

b. Quantitative Bestimmung von Eisen und Eisenoxydul mittelst der Permanganatlösung.

Alle Bestimmungen werden wesentlich in gleicher Weise ausgeführt, wie oben angegeben wurde.

1. Ferrum pulveratum.

Die Pharmacopöe gestattet noch Eisenpulver mit einem Gehalte von 98,75 % Fe. Man löst etwa 0,1 g Eisenpulver **(genau gewogen)** im Ventilkölbchen in 15 cc verdünnter Schwefelsäure, verdünnt auf 100 cc und titrirt mit Permanganatlösung. Hat man n cc Permanganatlösung auf g Gramm Eisenpulver verbraucht, und zeigt 1 cc der Lösung c Gramm Fe an, so findet man den Procentgehalt (x) nach folgendem Ansatze:

$$g : (n \,.\, c) = 100 : x.$$

Hat man z. B. auf 0,1 Gramm Eisenpulver 18 cc Permanganat gebraucht und zeigt 1 cc des letzteren 0,005 Gramm Eisen an, so würden 20 cc Permanganat 0,09 Fe entsprechen, und deshalb würden in 100 Gramm des Eisenpulvers nach dem Ansatze:

$$0{,}1 : 0{,}09 = 100 : x$$
$$x = 90$$

90 Gramm Fe, also 90 % reines Eisen enthalten sein.

2. Ferrum reductum.

Das Präparat soll nach der Pharmacopöe mindestens 90,12 % metallisches Eisen enthalten.

Das reducirte Eisen enthält neben metallischem Eisen grössere oder kleinere Mengen von Eisenoxyden. Das metallische Eisen setzt sich mit Quecksilberchlorid in folgender Weise um:



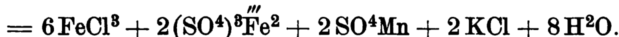
$$Fe + HgCl^2 = FeCl^2 + Hg$$

und darauf beruht die zu besprechende Methode der Bestimmung des Fe im reducirten Eisen.

Man gibt in einen 100 cc-Kolben 20 cc Wasser, erhitzt so lange zum kräftigen Kochen, bis etwa die Hälfte des Wassers verdampft ist, gibt in die kochende Flüssigkeit etwa 0,4 g (genau gewogen) Ferrum reductum und 0,7 g Quecksilberchlorid schnell ein und schliesst mit einem Stöpsel, welchem ein Ventil aufgesetzt ist. Man kocht einmal stark auf und stellt dann das Kölbchen eine Stunde lang auf das Dampfbad. Man lässt erkalten, füllt mit Wasser bis zu 100 cc auf und stellt im verschlossenen Kölbchen einige Zeit zum Absetzen bei Seite; hierauf nimmt man 25 cc der Lösung mit einer Vollpipette heraus, verdünnt mit 100 cc Wasser, setzt 20 cc verdünnte Schwefelsäure zu und titrirt mit Permanganatlösung. Da wir $FeCl^2$ in Lösung haben, so verläuft der Process folgendermassen:



$$10\,FeCl^2 + 2\,MnO^4K + 8\,SO^4H^2$$



$$= 6\,FeCl^3 + 2(SO^4)^3\overset{'''}{Fe}{}^2 + 2\,SO^4Mn + 2\,KCl + 8\,H^2O.$$

Ein Molekül MnO^4K entspricht also auch hier 5 Atomen Eisen.

Haben wir z. B. ursprünglich genau 0,4 Eisen angewandt, so wurden von uns zur Prüfung 0,1 Ferrum reductum benutzt, da wir nur 25 cc Lösung verwendeten. Zeigt dann beispielsweise 1 cc der Permanganatlösung 0,005 g Fe an und haben wir 18 cc der Lösung verbraucht, so sind in 0,1 Ferrum reductum 0,09 Fe; also, da

$$0,1 : 0,09 = 100 : x,$$

in dem Ferrum reductum 90% Fe enthalten.

3. Ferrum sulfuricum.

Im reinen Eisensulfat ($FeSO^4 + 7\,H^2O$) sind 20,14% Fe enthalten. Die Pharmacopöe gestattet einen Gehalt von 19,93% — 20,28% Fe.

Man löst 0,5 g in 20 g verdünnter Schwefelsäure und 150 g Wasser und titrirt mit Permanganat.

VII. Volumetrische Bestimmungen mittelst Silbernitratlösung und Kochsalz.

a. Zehntelnormal-Silberlösung.

Das Molekulargewicht des $AgNO^3 = 170$.

Man löst 8,5 g neutrales, krystallisirtes und über Schwefelsäure getrocknetes Silbernitrat in dem 500 cc-Kolben in Wasser und verdünnt die Lösung auf 500 cc.

b. Zehntelnormal-Kochsalzlösung.

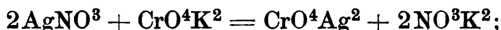
Man löst 0,925 g farbloses, völlig klares **Steinsalz,** welches man zerrieben und über Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen hat, mit Wasser zu 500 cc.

Prüfung der Lösungen.

Man bringt die Lösungen in Büretten, lässt etwa 20 cc der Kochsalzlösung in ein Becherglas fliessen, welches auf einem weissen Bogen Papier steht, und setzt ein paar Tropfen Kalumichromatlösung $(1 + 9)$ hinzu. Das CrO^4K^2 dient als Indicator. Gibt man nämlich aus der Bürette jetzt langsam Silberlösung zu, so fällt zuerst nur weisses Chlorsilber

$$AgNO^3 + NaCl = AgCl + NO^3Na.$$

Bei weiterem Zusatz fällt neben dem Chlorsilber auch rothes chromsaures Silber dort mit, wo der Tropfen der Silberlösung einfliesst.



$$2AgNO^3 + CrO^4K^2 = CrO^4Ag^2 + 2NO^3K^2;$$

rührt man aber um, so wirkt der Ueberschuss des Kochsalzes wieder und es entsteht nach der folgenden Formel



$$CrO^4Ag^2 + 2NaCl = 2Ag^2Cl + CrO^4Na^2$$

Chlorsilber und chromsaures Natrium.

Erst, wenn alles Kochsalz verbraucht ist, bleibt der an der Einfallstelle entstandene Niederschlag roth, und nimmt die ganze Flüssigkeit eine röthliche Färbung an. Ist dieser Punkt erreicht, so muss man, wenn die Lösungen beide richtig sind, so viel Silberlösung gebraucht haben wie Kochsalzlösung. Allerdings nicht ganz genau so viel; denn man braucht einen kleinen

Ueberschuss von Silberlösung zur Hervorrufung der rothen Farbe; doch braucht diese kleine Menge (ein Tropfen) hier so wenig für unsere Zwecke berücksichtigt zu werden, wie in den anderen Fällen, wo wir Indicatoren anwenden. Man kann übrigens leicht finden, welcher Theil eines cc ein Tropfen der Bürette ist, und diese Menge von den verbrauchten Cubiccentimetern der Silberlösung abziehen. Auch die Löslichkeit der CrO^4Ag^2 ist so gering (1 : 3700 Wasser von 100° C.), dass sie vernachlässigt werden darf.

c. Volumetrische Bestimmungen.

1. Chlor, Brom, Jod.

Das Cl, Br, J löslicher Chloride, Bromide und Jodide kann man in **neutralen** Lösungen mit der Silberlösung leicht bestimmen, unter Anwendung des Kaliumchromates als Indicator, man halte dabei fest, dass

1 cc Zehntelsilberlösung anzeigt:

0,00355 g Cl
0,0080 g Br
0,0127 g J.

Prüfung von Bromiden auf ihre Reinheit.

Man wendet 0,3 g der Salze an, löst sie in 10 cc Wasser, setzt etwas Kaliumchromat zu und titrirt wie unter „Prüfung der Lösungen“ angegeben.

1. Ammoniumbromid. Die Pharmacopöe verlangt, dass man auf 0,3 g nicht mehr als 31,1 cc der Silberlösung bis zum Eintritt der Röthung brauchen soll. Sind Chloride vorhanden, so muss man, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, mehr Silberlösung anwenden. Nach obiger Angabe gestattet die Pharmacopöe einen Gehalt von 1,3 % Cl. Reines NH^4Br braucht nur 30,6 cc.

2. Kaliumbromid. Die Pharmacopöe gestattet den Verbrauch von 25,6 cc Silberlösung. Reines KBr braucht auf 0,3 g nur 25,17 cc Zehntelsilberlösung.

3. Natriumbromid. Die Pharmacopöe gestattet den Verbrauch von 29,6 cc Silberlösung. Reines NaBr braucht auf 0,3 g nur 29,13 cc Zehntelsilberlösung.

2. Silber.

Bestimmung des Silbergehaltes von „Argentum nitricum cum Kalio nitrico."

Die Pharmacopöe verlangt einen Gehalt von 32,30—33,15% NO^3Ag.

Man löst etwa 1 g (genau gewogen) des Präparates in 10 cc Wasser, setzt unter kräftigem Umrühren der Lösung aus einer Bürette so lange Kochsalzlösung zu derselben, bis bei weiterem Zusatze kein Niederschlag von AgCl mehr entsteht. Man fügt dann 10 Tropfen Kaliumchromatlösung zu (welche die Flüssigkeit bei genügendem vorherigen Zusatze von NaCl nicht röthen!) und titrirt dann mit Zehntelsilberlösung bis zur eintretenden Röthung zurück. Man subtrahirt die verbrauchten cc der Silberlösung von den verbrauchten cc der Zehntelkochsalzlösung und berechnet daraus den Procentgehalt des salpeterhaltigen Silbernitrates von Ag oder NO^3Ag.

1 cc Zehntelnormalkochsalz = 0,0108 g Ag
1 cc „ = 0,017 g NO^3Ag.

3. Blausäure.

Als Indicator wählen wir bei der Bestimmung der Blausäure nicht, wie die Pharmacopöe, das Chromat, sondern, weil es empfindlicher ist, Chlornatrium. Wesentlich wichtig ist es, dass man nur sehr wenig Chlornatrium zusetzt, weil sonst das an der Einfallstelle, vorzüglich am Ende der Operation, neben AgCN entstehende AgCl zu langsam gelöst wird, wenn man verdünnte Lösungen titrirt.

Versetzt man eine Cyankaliumlösung langsam mit einer relativ schwachen Silbernitratlösung, so geht zuerst folgender Process vor sich:

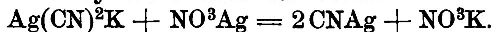
$$CNK + NO^3Ag = CNAg + NO^3K,$$

da aber ein Ueberschuss von CNK vorhanden, so löst sich das entstandene CNAg wieder, es entsteht aus



$$CNAg + CNK = Ag(CN)^2K.$$

Ist alles Cyan durch das zugesetzte Silbernitrat in $Ag(CN)^2K$ verwandelt, so wird ein weiterer Zusatz von Silberlösung eine bleibende Trübung verursachen, denn jetzt bildet sich unlösliches Cyansilber nach der Formel:



$$Ag(CN)^2K + NO^3Ag = 2\,CNAg + NO^3K.$$

Hat man etwas Kochsalz zugesetzt, so setzt sich dieses, wenn kein CNK mehr in ungebundenem Zustande vorhanden ist, sofort mit dem NO^3Ag um, und es fällt dann ClAg aus. Nach dieser Auseinandersetzung ist es verständlich, dass bei diesem Processe

1 Mol. Silbernitrat 2 Mol. Blausäure anzeigt.

Das Molekulargewicht der Blausäure ist 27; daher

1 cc Zehntelsilberlösung = 0,0054 CNH.

Bestimmung der Blausäure des Bittermandelwassers.

Die Pharmacopöe verlangt einen genauen Gehalt von 0,1% CNH in dem Bittermandelwasser.

Man lässt aus der Vollpipette 50 cc Bittermandelwasser in ein gewogenes Becherglas fliessen, bestimmt das Gewicht des Bittermandelwassers möglichst genau und setzt 4 cc Normalkalilösung (bei Bestimmung von reiner Blausäure so viel, dass der Geruch derselben verschwindet) und ferner so viel Spiritus zu, dass die Flüssigkeit klar wird. Nachdem man noch 3 Tropfen Zehntelkochsalzlösung zugegeben und das Becherglas auf ein schwarzes Papier gestellt hat, lässt man aus einer Bürette langsam und unter stetem Umrühren so lange Zehntelsilberlösung zufliessen, bis eine äusserst schwache, bleibende Trübung erscheint.

Aus dem Gewichte des angewandten Bittermandelwassers und der Anzahl der verbrauchten cc der Silberlösung lässt sich der Procentgehalt des Wassers von CNH leicht berechnen.

VIII. Volumetrische Bestimmungen mittelst Fehling's Lösung.

Fehling's Lösung ist eine alkalische Kupferoxydlösung, von welcher eine bestimmte Menge, bei genauer Innehaltung bestimmter Verdünnungsverhältnisse, gleichbleibende Mengen einer Zuckerart braucht, um beim Sieden alles Kupfer als rothes Kupferoydul oder gelbes Kupferhydroxydul auszuscheiden, um also völlig reducirt zu werden.

Von den verschiedenen Zuckerarten braucht man verschiedene Mengen zur Reduction einer gleichen Menge von Fehling's Lösung. Manche Zuckerarten reduciren Fehling's Lösung nicht.

a. Darstellung der Fehling'schen Lösung.

Man löst 6,928 eisenfreien Kupfervitriol in 40 cc Wasser in einem 200 cc-Masskolben, anderntheils 35 g Seignettesalz ($C^4H^4O^6KNa + 4H^2O$) in 60 cc Natronlauge von 1,16 spec. Gew. (15 % NaOH enthaltend) in einer Kochflasche, giesst dann die letztere Lösung zu der Kupfervitriollösung und füllt den 200 cc-Masskolben bis zur Marke voll.

Bestimmung der Stärke der Lösung.

Man wägt genau 1 g reinsten zu feinem Pulver zerriebenen und bei 90° C. getrockneten (mehrmals umkrystallisirten) Milchzucker ($C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2$) ab und löst ihn in einer 200 cc-Massflasche mit Wasser zu 200 cc Flüssigkeit. Mit der so erhaltenen halbprocentigen Zuckerlösung wird eine Bürette gefüllt.

Man lässt nun 20 cc der Kupferlösung aus einer Vollpipette in eine etwa 200 cc fassenden Kochflasche fliessen, fügt 80 cc Wasser hinzu und erhitzt die Flüssigkeit zum lebhaften Kochen, in welchem dieselbe bis zur Beendigung der ganzen Bestimmung erhalten werden muss, weil sonst leicht Oxydation des ausgeschiedenen Kupferoxyduls erfolgt. Muss man die einkochende Flüssigkeit verdünnen, so benutzt man dazu kochendes Wasser.

Aus der Bürette gibt man 24 cc Milchzuckerlösung zu der kochenden Kupferlösung und erhält die letztere 7 Minuten im Sieden. Man nimmt dann mit einer Pipette etwa 0,5 der Lösung aus dem Kolben, filtrirt sie durch ein ganz kleines Filterchen in zwei Schälchen oder in zwei Vertiefungen der Porzellanplatte, welche wir zu Alkaloidreactionen brauchen und setzt zu der einen Portion der Lösung einen Tropfen frische, verdünnte Schwefelkaliumlösung. Tritt noch Dunkelfärbung der Probe ein, was man am besten durch directe Vergleichung der beiden Flüssigkeitsproben sieht, so setzt man zu der kochenden Lösung noch Zuckerlösung in Portionen von 1 cc oder in kleineren Mengen zu und lässt nach jedem Zusatze 7 Minuten lang kochen. Tritt bei der wiederholten Prüfung mit K^2S keine Färbung mehr ein, so ist die Reduction beendet.

Man wiederholt die Bestimmung noch einmal, indem man ein der ganzen Menge der verbrauchten Zuckerlösung gleiches Quantum der letzteren zusetzt, 7 Minuten lang kochen lässt und eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelkalium, eine

andere eventuell in einem Reagenglase mit einigen Tropfen der Kupferlösung prüft. Letzteres deshalb, weil ja auch zu viel Zuckerlösung zugesetzt sein könnte. Wäre dies der Fall, so müsste dieselbe beim Kochen Kupferoxydul aus der zugefügten Kupferlösung ausscheiden.

Hat man auf diese Weise die Zahl der zur Reduction von 20 cc Kupferlösung nöthigen cc der Zuckerlösung genau bestimmt, so berechnet man daraus, eine wie grosse Gewichtsmenge des Zuckers dieser Menge der Fehling'schen Lösung äquivalent ist.

Brauchte man z. B. auf 20 cc Kupferlösung 25 cc Zuckerlösung, so würden die 20 cc durch 0,125 Milchzucker (0,005.25) reducirt worden sein.

Man schreibt dann auf das Schild der Flasche:

20 cc Fehling = 0,125 Milchzucker.

b. Bestimmung des Gehaltes einer Milchzuckerlösung durch Titriren mit Fehling's Lösung.

20 cc von Fehling's Lösung werden mit 80 cc Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Man setzt dann von einer Zuckerlösung, deren Stärke unbekannt ist, so lange hinzu, bis die Kupferlösung gerade vollständig reducirt ist.

Findet man, dass die Zuckerlösung mehr als 1 % Zucker enthält, so verdünnt man sie so, dass sie etwa einprocentig wird und wiederholt die Bestimmung nochmals.

Schliesslich controlirt man diese Bestimmung wie oben angegeben durch Zusatz der ganzen zur Reduction nöthigen Menge der Zuckerlösung und berechnet aus der Anzahl der verbrauchten cc der letzteren die Concentration.

Braucht man z. B. von einer Zuckerlösung, deren Gehalt bestimmt werden soll, zuerst 5 cc Zuckerlösung zur Reduction, so wüsste man, da 20 cc Fehling (in obigem Beispiel) = 0,125 Milchzucker, dass in den 5 cc der Zuckerlösung ungefähr 0,125 Milchzucker enthalten sind.

Man müsste also 5 cc auf 12,5 cc verdünnen, um eine fast genau einprocentige Lösung zu erhalten, respective müsste man eine grössere Menge nach demselben Verhältniss verdünnen.

Wäre dieses geschehen und brauchte man nun von der verdünnten Lösung etwa 12,7 cc, so hätte man diese auf die concentrirte Lösung umzurechnen.

$$12,5 : 5 = 12,7 : x$$
$$x = 5,08.$$

In 5,08 der concentrirten Lösung sind also dann 0,125 g Milchzucker enthalten, also 2,46 %; denn

$$5,08 : 0,125 = 100 : x$$
$$x = 2,46.$$

c. Bestimmung von Traubenzucker.

Der Traubenzucker krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser und hat, aus Wasser krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. Bei 100 ° C. verliert der Traubenzucker das Krystallwasser. Bei Angaben über den Procentgehalt bezieht man sich gewöhnlich auf den wasserfreien Traubenzucker.

Zur Bestimmung von Traubenzucker verfährt man in gleicher Weise, da aber das Reductionsvermögen des Milchzuckers ($C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2$) nur 70,4 ist, wenn man dasjenige des Traubenzuckers ($C^6H^{12}O^6$) gleich 100 setzt (wenn man ($C^6H^{12}O^6 + H^2O$) gleich 100 setzt, so ist das Reductionsvermögen des Milchzuckers 78), so werden z. B. 20 cc von der oben als Beispiel angenommenen Kupferlösung reducirt durch 0,88 Traubenzucker; denn

$$100 : 70,4 = 0,125 : x$$
$$x = 0,88$$

und danach ist die zu suchende Menge des Traubenzuckers zu berechnen.

Capitel IX.

Concentration der Reagentien.

Aether (Aethylaether). Spec. Gew. 0,724 bis 0,728, Siedep. 34 bis 36° C.

Alkohol. Spec. Gew. 0,796=99 Gewichtsprocente absoluten Alkohol.

Ammoniak. Spec. Gew. 0,960 = 10% NH^3.

Ammoniumcarbonat. 1 Th. Ammoniumcarbonat, 1 Th. Ammoniak, 4 Th. Wasser.

Ammoniumchlorid. 1 + 6.

Ammoniummolybdat. 1 Th. Molybdänsäure, 8 Th. Ammoniak, 31 Th. Wasser.

Ammoniumoxalat. 1 + 24.

Anilinsulfat. 0,05 Anilinsulfat, 2 cc Schwefelsäure, 1 cc Wasser (frisch zu bereiten).

Baryumchlorid ($BaCl^2 + 2H^2O$). 1 + 9.

Baryumhydroxyd (Barytwasser). Gesättigte Lösung; enthält 5% ($Ba(OH)^2 + 8H^2O$).

Bleiacetat ($(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$). 1 + 9.

Bromwasser. Gesättigte Lösung; enthält 2,5% Br.

Calciumchlorid. 1 + 5.

Calciumhydroxyd (Kalkwasser). Gesättigte Lösung; enthält 0,18% $Ca(OH)^2$.

Calciumhypochlorit (Chlorkalklösung). Gesättigte Lösung eines 20%igen Chlorkalkes.

Calciumsulfat (Gypswasser). Gesättigte Lösung; enthält 0,25% ($SO^4Ca + 2H^2O$).

Chloroform. Spec. Gew. 1,485, Siedep. 60—61° C.

Chlorwasser. Gesättigte Lösung; enthält 0,4% Cl.

Chlorwasserstoffsäure. Spec. Gew. 1,124 = 25% HCl.

Eisenchlorid ($FeCl^3 + 6H^2O$). 1 + 5.

Essigsäure (Eisessig). Spec. Gew. 1,064 = 96% $C^2O^2H^4$.

Essigsäure, verdünnte. Spec. Gew. 1,041 = 30% $C^2O^2H^4$.

Fehling's Lösung. 6,928 Kupfersulfat, 35 Seignettesalz, 60 cc Natronlauge (15%) zu 200 cc verdünnt.

Fuchsinessigsäure. 1 Fuchsin + 1000 Essigsäure.

Gerbsäure. 1 + 9 (frisch zu bereiten).

Guajactinctur. 1 + 9. 1 Theil frisch geraspeltes Guajacholz, 9 Theile Weingeist, 1 Stunde macerirt, dann filtrirt. Frisch anzuwenden.

Jodjodkalium. 12,7 g Jod, 20 g Jodkalium zu 1000 cc gelöst.

Jodsäure. 1 + 24.

Kaliumacetat. 1 + 2.

Kaliumbichromat. 1 + 9.

Kaliumferricyanid. 1 + 9 (frisch zu bereiten).

Kaliumferrocyanid. 1 + 11.

Kaliumhydroxyd. 1 + 5,6; spec. Gew. 1,146 = 15% KOH.

Kaliumjodid. 1 + 9.

Kaliumpermanganat. 1 + 16.

Kobaltnitrat ($(NO^3)^2Co + 6H^2O$). 1 + 19.

Kupfersulfat ($CuSO^4 + 5H^2O$). 1 + 14.

Lackmuspapier. Man extrahirt käuflichen Lackmus mit Wasser auf dem Dampfbade, etwa 3 Stunden lang, lässt 2 Tage absetzen, filtrirt und verdünnt das Filtrat, wenn nöthig, bis längere Zeit in dasselbe eingetauchtes dünnes, weisses Schreibpapier nur eine hellblaue Färbung annimmt. Man erhitzt dann die Flüssigkeit zum Sieden, setzt Schwefelsäure bis zur Rothfärbung zu und kocht, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Die rothe, kochende Lösung versetzt man dann so lange mit Barytwasser, bis sie violett ist, lässt sie 2 Tage absetzen und filtrirt. Man legt dünnes, weisses Schreibpapier längere Zeit in die Lösung, so dass es gleichmässig davon benetzt wird und trocknet dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses violette Papier dient zur Nachweisung von Säuren und Alkalien.

Magnesiamixtur. Man setzt zu einer Lösung von Chlormagnesium in Wasser Chlorammonium und dann Ammoniak. Erfolgt Trübung, so setzt man wieder so lange Chlorammon zu, bis völlige Klärung erfolgt, die auch bei weiterem Zusatz von Ammoniak nicht wieder eintritt.

Magnesiumsulfat ($SO^4Mg + 7H^2O$). 1 + 9.

Natriumacetat ($C^2H^3O^2Na + 3H^2O$). 1 + 4.

Natriumcarbonat ($CO^3Na^2 + 10H^2O$). 1 + 2.

Natriumhydroxyd. 1 + 5,6; spec. Gew. 1,163 = 15% NaOH.

Natriumphosphat ($PO^4Na^2H + 12H^2O$). 1 + 9.

Nitroprussidnatrium ($Na^2FeCy^5(NO^2) + 2H^2O$). 1 + 49 (frisch zu bereiten).

Phosphorsäure (Orthophosphorsäure). Spec. Gew. 1,120 = 20% PO^4H^3.

Pikrinsäure. 3 + 500.

Quecksilberchlorid. 1 + 19.

Quecksilberkaliumjodid. 13,5 Th. Quecksilberjodid, 49,8 Th. Jodkalium, 1000 Th. Wasser.

Quecksilberoxydulnitrat. 1 + 4. Das Wasser wird schwach mit Salpetersäure angesäuert. Ueber metallischem Quecksilber aufzubewahren.

Salpetersäure. Spec. Gew. 1,185 = 30% NO^3H.

Schwefelammonium. 1 Th. Ammoniak wird mit H^2S gesättigt, dann wird 1 Th. Ammoniak zugefügt.

Schwefelsäure. Spec. Gew. 1,84 = 97% SO^4H^2.

Schwefelsäure, eisenoxydhaltige. 100 g Schwefelsäure, 1 Tropfen einer Ferrisulfatlösung, welche 10% Eisen enthält.

Schwefelsäure, verdünnte. 1 Schwefelsäure + 5 Wasser.

Silbernitrat. 17 + 985.

Sulfocyankalium. 1 + 19.

Weingeist. Spec. Gew. 0,808 bei 15°,5 C. = 95 Gewichtsprocente absoluten Alkohol.

Zinksulfat. 1 + 4.

Zinnchlorür. Reine Salzsäure von 1,2 spec. Gew. (40%) wird mit überschüssigem Zinn auf dem Dampfbade erwärmt, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Man verdünnt die Lösung mit der vierfachen Menge Wasser, dem man etwas HCl zugesetzt hat, und bewahrt das Reagens über Zinn auf.

Nachträgliche Bemerkungen.

Zu **Santonin** (Seite 20) ist zu bemerken, dass (wie im hiesigen Laboratorium vor Kurzem gefunden wurde) die Farbenreaction mit weingeistigem Kali noch besser gelingt, wenn man 0,01 Santonin in eine Vertiefung der Platte bringt, von einer kalten, heiss gesättigten Lösung von Kaliumhydroxyd 3 Tropfen hinzufügt und das Gemisch mit dem Glasstabe eine Zeit lang reibt.

Bei **Morphin** (Seite 13) ist folgende wichtige Reaction zu ergänzen.

Schwefelsäure und Rohrzucker.

Man mischt 0,005 g Morphin sorgfältig auf der Porcellanplatte mittelst des Glasstabes mit 0,02 g Zucker und verreibt das Gemisch mit 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Nach etwa 30 Minuten tritt Rothfärbung des Gemisches ein. Codein gibt die gleiche Reaction.

Bei **Digitalin** (Seite 19) wende man zur Reaction mit Bromammonium und Schwefelsäure nicht 0,005 g Digitalin an, sondern 0,0005 g.

Zur **„Bestimmung der Gesammtalkaloide der Chinarinde“** und zur **„Quantitativen Bestimmung des Morphin im Opium“** (Seite 29 und 30) ist zu bemerken, dass für die Chinarinde die 120 g, für das Opium die 42,5 g Flüssigkeit genau der Hälfte der angewandten Substanzen entsprechen, worauf bei der Berechnung Rücksicht zu nehmen ist.

Die Methode der **quantitativen Bestimmung des Coffeins** (Seite 28) ist in nachstehender Weise verbessert worden.

Nach dreistündiger Extraction des Theepulvers wird das Chloroformextract durch ein kleines Filter in ein Porcellanschälchen gegossen, das Filter und das Kölbchen sorgfältig mit Chloroform nachgewaschen, das Chloroform verdampft und der Rückstand mit 10 cc Wasser versetzt. Zu der wässrigen Flüssigkeit werden 0,2 g Magnesiumoxyd gegeben, dieselbe wird verdampft, und der trockne Rückstand wird mit heissem Chloroform völlig ausgezogen. Der filtrirte Chloroformauszug wird schliesslich verdampft und das zurückbleibende Coffein, nach sorgfältigem Trocknen bei 100°, gewogen.

Bei „**Trennung der Baldriansäure von der Essigsäure**“ (Seite 52) lese man statt „Man versetzt z. B. ein Gemisch von 3 g Baldriansäure und 3 g essigsaurem Zink“ — Man versetzt ein Gemisch von 3 g baldriansaurem und 3 g essigsaurem Zink.

Buchdruckerei von Gustav Lange jetzt Otto Lange, Friedrichstr. 103.

A. Erhitzen auf dem
B. Extraction mit Sch
C. Erwärmen mit Wa
D. Erhitzen mit Kalila
D'. Filtrat von D mit
E. Prüfung durch Ess

F. Prüfung mit Silbe
Ammonium . .
G. Schwefelsäure und
H. Uebermangansaures
J. Prüfung auf Borsä

Prüfung der Lö

wird in

Je nach den Erg
angewandt werden.

Methode A. Sc
„ B. Be
„ C. Er

für

Ve

lisi
wä